

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO QUÍMICA E BIOQUÍMICA



## **Preparação de filmes de ouro em substratos flexíveis para aplicações analíticas**

Filipa Alexandra Rações Rodrigues

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação orientada por:  
Doutor Jorge Manuel Palma Correia  
Doutora Ana Pimenta da Gama Silveira Viana Semedo

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Dra. Ana Viana e Dr. Jorge Correia, pela orientação neste trabalho, por todo o apoio, motivação, disponibilidade e todos os conhecimentos transmitidos.

Gostaria de agradecer também ao grupo de Eletroquímica Interfacial, por toda a disponibilidade para ajudar e pelo bom ambiente no laboratório. À Dra. Virgínia Ferreira e à Tânia Frade por todo o auxílio e apoio ao longo destes meses. À Catarina Alves, pelos momentos de espera e conversas descontraídas. Ao Daniel, pela ajuda e conselhos, em especial no laboratório 62. À Dra. Olinda Monteiro pela simpatia e preocupação. Por fim, um especial agradecimento ao Luís Almeida e ao Rui Correia, que me auxiliaram a dar os primeiros passos neste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar em tudo o que fosse necessário.

Ao meu namorado Bruno Costa, por nunca me deixar desistir, por todo o incentivo, amor, paciência interminável, por acreditar sempre em mim e por estar sempre comigo, até ao fim do mundo.

À Mariana Oliveira, Rita Sales e Margarida Pereira, por estarem presentes desde o primeiro dia até ao último. Por todos os momentos vividos, Km percorridos, refeições partilhadas, conversas sem sentido, pânico generalizado e por todo o apoio ao longo destes anos.

À minha afilhada Raquel Freire, por ter aparecido na minha vida naquela tarde de chuva no Marquês de Pombal, e nunca mais me ter deixado. Por todos os conselhos, desabafos e risos.

Aos informáticos, em especial ao Pedro Andrade e ao Nuno Rodrigues, por todos os momentos de pausa, todas as conversas e apoio.

Ao Bruno Gomes e Rúben Torres, pelas reuniões e discussões de ideias.

À Sofia Machado, por ser a minha amiga mais antiga e continuar presente.

À Margarida Pio, por estar presente nos momentos importantes e pelo incentivo .

Por fim, queria deixar um agradecimento à minha família.

Aos meus avós, José Rodrigues, Maria Serrano e António Rações, por todo o carinho e apoio que sempre me deram.

Em especial, aos meus pais, Maria Rodrigues e Paulo Rodrigues, que sempre fizeram e continuam a fazer tudo por mim, e que me apoiam e amam incondicionalmente. Sem vocês nada seria possível.

Ao meu irmão, Leandro Rodrigues, por ser o meu irmão mais velho ainda que seja mais novo, por me obrigar a ser melhor e a ultrapassar tudo, por me acompanhar sempre, em qualquer lugar, de qualquer maneira, e acima de tudo, por ser meu irmão.

A todos os que fazem parte da minha vida e que de alguma maneira ajudaram na realização deste trabalho, o meu muito obrigada.

## Resumo

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um dos polímeros mais utilizados em áreas como a biomédica e a farmacêutica devido às suas propriedades, entre elas a flexibilidade e não toxicidade, aliadas ao baixo custo de produção. O seu recobrimento com uma camada de ouro torna a superfície condutora, permitindo a sua utilização como eléctrodo flexível, nomeadamente como base de um immunosensor.

A deposição electroless é um dos métodos mais utilizados para a deposição seletiva de metais, que ocorre pela oxidação de um agente redutor numa superfície específica, sem aplicação de corrente eléctrica. Este processo pode ser utilizado para recobrir superfícies não condutoras, sendo, no entanto, necessária uma ativação com partículas metálicas. Este tipo de deposição será o ideal para a deposição de filmes de ouro em PDMS. Seria ainda ideal a utilização de uma fonte de ouro sem cianeto, evitando assim riscos quer para o ambiente, quer para a saúde dos indivíduos.

Assim, o presente trabalho teve como finalidade a otimização da síntese química do PDMS, e o seu recobrimento por um filme de ouro.

Inicialmente, foi levado a cabo o estudo de agentes redutores por voltametria cíclica, sendo eles o hipofosfite de sódio, o formaldeído, a hidrazina, o borohidreto de sódio, o peróxido de hidrogénio, a glucose e o dimetilamino borano (DMAB), com o intuito de perceber a especificidade para a deposição electroless do ouro. Apenas o DMAB mostrou ser específico para a deposição electroless do ouro.

Posteriormente, foi feita a otimização da síntese química do PDMS, de forma a controlar os grupos Si-H presentes na superfície e que são importantes no *seeding* de nanopartículas e na homogeneidade da superfície. A sua respetiva caracterização foi feita recorrendo a técnicas como a microscopia de força atómica (AFM), a goniometria de ângulos de contato, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) e a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).

O *seeding* de nanopartículas de ouro previamente à deposição do mesmo metal, pode apresentar vantagens na formação do filme. Deste modo, foram testados diferentes tipos de *seeding* de nanopartículas, e foi feita a sua caracterização recorrendo a UV-Vis e AFM. Quanto maior o tempo de imersão, maiores as nanopartículas de ouro formadas na superfície do PDMS.

Quanto ao recobrimento do PDMS por filmes de ouro, foram utilizados três agentes redutores: o peróxido de hidrogénio, a glucose e o DMAB. Os dois primeiros permitem uma deposição não específica de filmes de ouro, enquanto o DMAB sendo um agente redutor específico para o ouro permite deposição electroless. Foram testados parâmetros como o tempo de deposição e a composição dos banhos e os filmes foram caracterizados por medidas de condutividade, elipsometria, AFM e voltametria cíclica.

Com o intuito de melhorar a adesão dos filmes de ouro ao PDMS, foram testadas diversas funcionalizações, nomeadamente com (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES), (3-mercaptopropil)trimethoxisilano (MPTMS), polidopamina (PDA) e ainda a ativação com núcleos metálicos de paládio, sendo o PDMS posteriormente caracterizado por AFM, goniometria de ângulos de contato, ATR-FTIR e UV-Vis, de forma a verificar as alterações na sua superfície. Apenas a funcionalização com APTES mostrou resultados promissores na melhoria da adesão dos filmes.

Assim, foi conseguida a otimização da síntese química do PDMS e o seu recobrimento por um filme de ouro com boa adesão. O melhor resultado foi obtido pela deposição electroless utilizando DMAB como agente redutor, em PDMS funcionalizado com APTES e com *seeding* de nanopartículas de ouro previamente à deposição. Este resultado foi obtido recorrendo a uma fonte de ouro cianetada, dada a impossibilidade de deposição com uma fonte de ouro sem cianetos.

**Palavras-chave:** PDMS, ouro, deposição electroless.

# Abstract

Polydimethylsiloxane (PDMS) is a polymer widely used in electromechanical biomedical systems and microfluidic devices due to its flexibility and biocompatibility, allied with a low production cost. PDMS is also used in the production of flexible electrodes. Gold plating of PDMS will allow it to be used as a flexible electrode, as the base of an immunosensor.

Electroless plating is a common method for chemical and selective deposition of metals. It is based on the reduction of metal ions from a solution, by the oxidation of a reducing agent over a suitable surface, without applying an electric potential. This process can be used in nonconductive surfaces, although it requires a pre-activation with a metal catalyst, namely palladium, or gold nanoparticles.

First, it was conducted a study of reducing agents, by cyclic voltammetry, among them sodium hypophosphite, formaldehyde, hydrazine, sodium borohydride, hydrogen peroxide, glucose and dimethylamine borane (DMAB), to understand which could be suitable for the electroless deposition of gold. Only DMAB showed evidence that it can be used in gold electroless deposition.

The synthesis of PDMS was also optimized, in order to control the amount of available surface Si-H groups, required for the metal seeding activation stage, aiming to improve the adhesion and uniformity of the deposit. Atomic force microscopy (AFM), water contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy in attenuated total reflectance mode (ATR-FTIR) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis).

Different types of gold seeding were tested and characterized by AFM and UV-Vis. The time of immersion is directly proportional to the size of the particles formed on PDMS surface.

Several baths have been formulated for deposition of gold using chloroauric acid and gold cyanide as metal source, as well as multiple reducing agents such as hydrogen peroxide, glucose and DMAB. Only DMAB baths leads to electroless deposition, either hydrogen peroxide or glucose only leads to a nonspecific deposition of gold. Several operating parameters of the assays were tested, including temperature, stirring, deposition time and reactants concentration. The metal coatings were characterized by AFM, conductivity measurements, ellipsometry and cyclic voltammetry.

To improve the adhesion between the gold films and PDMS, we studied the functionalization of the PDMS surface with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS), polydopamine and palladium activation. PDMS was characterized by AFM, water contact angle, ATR-FTIR and UV-Vis, in order to verify the changes on the surface. Only the functionalization with APTES lead to promising results.

Optimization of the synthesis of PDMS and the deposition of a gold film with improved adhesion on its surface was accomplished. The best result was obtained by electroless deposition using DMAB as reducing agent, with PDMS previously functionalized with APTES and gold nanoparticles seeding before the deposition. This result was achieved only with a gold cyanide source, due to the reducing agent DMAB that is too strong and doesn't work with chloroauric acid.

**Keywords:** PDMS, gold, electroless deposition.

## Comunicação por poster

- F. A. Rodrigues, L. C. Almeida, R. D. Correia, A. S. Viana, J. P. Correia, Gold Films in Flexible Substrates for Analytical Applications, 4 Encontro Colégio de Química da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019.

# Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract .....	iv
Comunicação por poster.....	v
Índice.....	vi
Índice de Tabelas.....	viii
Índice de Figuras .....	viii
Símbolos e Abreviaturas .....	xiii
1. Enquadramento e Motivação.....	1
2. Introdução.....	2
2.1 Polidimetilsiloxano.....	2
2.1.1 Estrutura e Composição Química.....	2
2.1.2 Propriedades .....	3
2.1.3 Aplicações .....	3
2.1.4 Funcionalização.....	4
2.2 Deposição metálica.....	5
2.2.1 Nota Histórica.....	5
2.2.2 Tipos de deposição .....	6
2.3 Deposição electroless .....	7
2.3.1 Metalização e Formação <i>in situ</i> ( <i>Seeding</i> ) de nanopartículas.....	8
2.3.2 Composição dos banhos .....	8
2.3.3 Propriedades dos depósitos.....	9
2.3.4 Processo de deposição .....	10
3. Detalhes Experimentais .....	13
3.1 Reagentes.....	13
3.2 Materiais de eléctrodo e célula eletroquímica.....	13
3.3 Procedimento Experimental .....	14
3.3.1 Caraterização eletroquímica .....	14
3.3.2 Síntese do PDMS.....	14
3.3.3 Funcionalização.....	15
3.3.4 <i>Seeding</i> de nanopartículas de ouro .....	16
3.3.5 Ativação da superfície com paládio .....	16
3.3.6 Deposição Electroless.....	16
3.4 Técnicas de caraterização .....	18
3.4.1 Voltametria Cíclica.....	18
3.4.2 Goniometria de Ângulo de contato.....	19

3.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada (ATR).....	20
3.4.4	Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	21
3.4.5	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	21
3.4.6	Medidas de Condutividade .....	23
3.4.7	Elipsometria.....	24
3.4.8	Difração de Raios-X (XRD).....	26
4.	Apresentação e Discussão de Resultados .....	27
4.1	Caraterização dos agentes redutores.....	27
4.1.1	Hipofosfito de sódio .....	27
4.1.2	Formaldeído.....	28
4.1.3	Hidrazina .....	29
4.1.4	Borohidreto de sódio .....	30
4.1.5	Peróxido de hidrogénio .....	31
4.1.6	Glucose.....	32
4.1.7	Dimetilamino borano (DMAB) .....	33
4.2	Caraterização do PDMS .....	35
4.2.1	Funcionalização do PDMS .....	38
4.3	Caraterização do <i>Seeding</i> de nanopartículas de ouro no PDMS.....	44
4.3.1	<i>Seeding</i> de nanopartículas no PDMS .....	44
4.3.2	<i>Seeding</i> de nanopartículas no PDMS funcionalizado.....	47
4.3.3	<i>Seeding</i> de Nanopartículas durante a reação de cura do PDMS .....	51
4.4	Metalização do PDMS.....	52
4.5	Caraterização dos filmes de ouro depositados no PDMS.....	52
4.5.1	Peróxido de hidrogénio .....	53
4.5.2	Glucose.....	62
4.5.3	DMAB .....	64
5.	Conclusão e Perspetivas Futuras .....	71
6.	Bibliografia.....	73

## Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Resumo das condições de deposição utilizadas.....	17
Tabela 4.1: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do hipofosfito de sódio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	28
Tabela 4.2: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico do formaldeído e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	29
Tabela 4.3: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados da hidrazina e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	30
Tabela 4.4: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do borohidreto de sódio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	31
Tabela 4.5: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do peróxido de hidrogénio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	32
Tabela 4.6: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados da glucose e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	33
Tabela 4.7: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do DMAB e do ácido cloroáurico, respetivamente, em elétrodos de ouro e GC.....	34
Tabela 4.8: Atribuição dos picos dos espetros de ATR-FTIR de PDMS 1:10 e PDMS 1:5 .....	37
Tabela 4.9: Condições de <i>seeding</i> de nanopartículas de ouro testadas, e respetivas fotografias dos resultados obtidos.....	45
Tabela 4.10: Composição dos banhos e caraterização dos filmes obtidos para o estudo dos parâmetros concentração, <i>seeding</i> de nanopartículas e proporção de PDMS. ....	54
Tabela 4.11: Composição dos banhos e caraterização dos filmes de ouro obtidos no estudo do <i>seeding</i> de nanopartículas durante a reação de cura do PDMS. ....	57
Tabela 4.12: Composição dos banhos e caraterização dos filmes de ouro obtidos no estudo do efeito da concentração de etanol e do tempo de deposição utilizados.....	59
Tabela 4.13: Composição do banho e caraterização do filme obtido utilizando glucose como agente redutor. ....	63
Tabela 4.14: Condições da deposição electroless do filme, usando DMAB como agente redutor. .	64
Tabela 4.15: Composição dos banhos e caraterização dos filmes obtidos para o estudo do efeito da funcionalização do PDMS, utilizando DMAB como agente redutor. ....	65
Tabela 4.16: Composição do banho e caraterização do filme obtido em PDMS funcionalizado com APTES, e utilizando DMAB como agente redutor. ....	67

## Índice de Figuras

Figura 1.1: Ilustração esquemática dos componentes de um biossensor. Adaptada de <sup>[1]</sup> .....	1
Figura 2.1: Exemplo de estrutura de um silicone. Adaptada de <sup>[10]</sup> .....	2
Figura 2.2: Reação de cura do PDMS. Adaptada de <sup>[13]</sup> .....	2
Figura 2.3: Esquema do tratamento com plasma de oxigénio.....	4
Figura 2.4: Estrutura química do MPTMS.....	4
Figura 2.5: Estrutura química do APTES.....	5
Figura 2.6: Processo de deposição de filmes de PDA. Adaptada de <sup>[39]</sup> .....	5
Figura 2.7: Esquema de célula eletrolítica. Adaptada de <sup>[58]</sup> .....	7
Figura 2.8: Esquema da deposição electroless, em que uma superfície catalítica promove a oxidação de um agente redutor (R) que fornece eletrões que levam à redução dos iões metálicos em solução.....	7



Figura 2.9: PDMS após <i>seeding</i> de nanopartículas de ouro. <sup>[3]</sup>	8
Figura 2.10: Esquema comparativo do poder de recobrimento da eletrodeposição (à esquerda) e deposição electroless (à direita). <sup>[80]</sup>	10
Figura 2.11: Representação da teoria do potencial misto. $E_{PM}$ corresponde ao potencial misto, $I_{PM}$ corresponde à corrente no potencial misto. Adaptada de <sup>[81]</sup>	10
Figura 2.12: Esquema representativo do mecanismo simplificado de deposição electroless do níquel (II), usando hipofosfito de sódio como agente redutor. Adaptada de <sup>[79]</sup>	11
Figura 3.1: Eléttodos de GC (esquerda) e de ouro (direita) utilizados.	13
Figura 3.2: Esquema representativo da funcionalização do PDMS com MPTMS.	15
Figura 3.3: Esquema representativo da funcionalização do PDMS com APTES.	15
Figura 3.4: Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial $E_i$ , o potencial final $E_f$ e os potenciais máximo $E_{max}$ e mínimo $E_{min}$ . <sup>[89]</sup>	18
Figura 3.5: Voltamograma cíclico para um sistema reversível. <sup>[90]</sup>	19
Figura 3.6: Ângulos de contato formados por gotas sésseis numa superfície sólida homogénea. <sup>[95]</sup>	20
Figura 3.7: Princípio do ATR. Adaptada de <sup>[97]</sup>	20
Figura 3.8: Funcionamento de um espectrofotómetro UV-Vis. Adaptada de <sup>[99]</sup>	21
Figura 3.9: O substrato (S) é movido nas direções das setas. O movimento do terminal do <i>cantiléver</i> (T) é detetado por um fotodíodo (D) através de um raio laser (L) refletido pela ponta. <sup>[104]</sup>	22
Figura 3.10: Geometria de pontas de AFM.	22
Figura 3.11: Modos de operação do AFM. Adaptada de <sup>[106]</sup>	23
Figura 3.12: Esquema da técnica de 4 pontas. Adaptada de <sup>[110]</sup>	24
Figura 3.13: Reflexão de uma luz linearmente polarizada numa superfície. Adaptado de <sup>[116]</sup>	24
Figura 3.14: Reflexão e transmissão da luz polarizada num modelo de 3 fases isotrópicas: substrato ( $n_2, k_2$ ), filme fino ( $n_1, k_1, d_1$ ) e ambiente ( $n_0$ ). Adaptado de <sup>[90]</sup>	25
Figura 3.15: Representação da Lei de Bragg. Adaptada de <sup>[121]</sup>	26
Figura 4.1: Voltamograma de um eléctrodo de GC (à esquerda) e de um eléctrodo de ouro (à direita) numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—) e resposta do mesmo eléctrodo na ausência de ácido cloroáurico (—).	27
Figura 4.2: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 0,02 M de hipofosfito de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC, d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—). ...	28
Figura 4.3: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 0,02 M de formaldeído e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC e d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—). ....	29
Figura 4.4: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 0,02 M de hidrazina e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC e d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).....	30
Figura 4.5: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 0,02 M de borohidreto de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC e d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—). ...	31
Figura 4.6: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 2% peróxido de hidrogénio, 2% etanol e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC e d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).	32
Figura 4.7: Voltamograma de: a) um eléctrodo de GC, b) um eléctrodo de ouro, numa solução 0,5 M glucose, 0,1 M de hidrogenocarbonato de potássio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eléctrodo de GC e d) um eléctrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eléctrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).	33

Figura 4.8: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,001 M DMAB, 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. c) voltamograma de um eletrodo de ouro numa solução 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento: d) anódico do voltamograma de um eletrodo de GC, e) catódico do voltamograma de um eletrodo de ouro, numa solução 0,001 M DMAB, 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).....	34
Figura 4.9: Fotografias do PDMS, demonstrando a sua transparência e flexibilidade (esquerda) e respetivo espectro UV-Vis (direita). .....	35
Figura 4.10: Registos fotográficos e respetivos ângulos de contacto de gotas de água sésseis (1 µL) em PDMS 1:5 (esquerda) e PDMS 1:10 (direita). O valor de cada ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado. ....	36
Figura 4.11: Espectros ATR-FTIR do PDMS 1:10 (—) e do PDMS 1:5 (—).....	36
Figura 4.12: Imagem topográfica de AFM do PDMS 1:10.....	37
Figura 4.13: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água sésil (1 µL) em PDMS após tratamento com plasma de oxigénio. O valor do ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado. ....	38
Figura 4.14: Espectro ATR-FTIR do PDMS (—) e do PDMS após tratamento com plasma de oxigénio (—) (esquerda) e aproximação da zona correspondente ao pico a 2152 cm <sup>-1</sup> . ....	39
Figura 4.15: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água sésil (1 µL) em PDMS funcionalizado com MPTMS. O valor do ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado. ....	39
Figura 4.16: Espectro ATR-FTIR do PDMS após o tratamento de plasma de oxigénio (—) e do PDMS funcionalizado com MPTMS (—) (esquerda) e aproximação do pico a 1257 cm <sup>-1</sup> (direita). ....	40
Figura 4.17: Imagem de AFM do PDMS funcionalizado com MPTMS. ....	40
Figura 4.18: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água sésil (1 µL) em PDMS funcionalizado com APTES pelo método A (esquerda) e pelo método B (direita). O valor dos ângulos apresentados corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.....	41
Figura 4.19: Espectro ATR-FTIR do PDMS após o tratamento de plasma de oxigénio (—), do PDMS funcionalizado com APTES pelo método A (—) e do PDMS funcionalizado com APTES pelo método B (—).....	41
Figura 4.20: Imagem de AFM do PDMS funcionalizado com APTES. ....	42
Figura 4.21: Espectros UV-Vis e fotografias do PDMS após funcionalização com PDA, método A (esquerda) e após funcionalização com APTES e posterior funcionalização com PDA, método B (direita). ....	43
Figura 4.22: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água sésil (1 µL) em PDMS funcionalizado com PDA (esquerda) e PDMS funcionalizado com APTES/PDA (direita). O valor de cada ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado. ....	43
Figura 4.23: Espectro ATR-FTIR do PDMS não funcionalizado (—), do PDMS após funcionalização com PDA (—) e do PDMS após funcionalização com APTES/PDA (—). ....	43
Figura 4.24: Imagens AFM do PDMS após funcionalização com PDA (esquerda) e do PDMS após funcionalização com APTES/PDA (direita).....	44
Figura 4.25: Espectros UV-Vis do PDMS após o <i>seeding</i> de nanopartículas de ouro, a) amostra 1, b) amostra 2, c) amostra 3.....	45
Figura 4.26: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 1. ....	46
Figura 4.27: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 2. ....	46
Figura 4.28: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 3. ....	47

Figura 4.29: Fotografia do PDMS funcionalizado com MPTMS, após o <i>seeding</i> de nanopartículas (esquerda) e respetivo espetro UV-Vis (direita) do PDMS após funcionalização com MPTMS (—) e após posterior <i>seeding</i> de nanopartículas de ouro (—).	48
Figura 4.30: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com MPTMS, após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	48
Figura 4.31: Fotografia do PDMS funcionalizado com APTES, após o <i>seeding</i> de nanopartículas (esquerda) e respetivo espetro UV-Vis (direita).	49
Figura 4.32: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com APTES, após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	49
Figura 4.33: Fotografias do PDMS e espetro UV-Vis do PDMS funcionalizado com PDA pelo método A (esquerda) e pelo método B (direita), após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	50
Figura 4.34: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com PDA pelo método A, após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	50
Figura 4.35: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com APTES/PDA pelo método B, após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	51
Figura 4.36: Espetros UV-Vis e fotografias do PDMS obtido com <i>seeding</i> integrado com solução aquosa (esquerda) e metanólica (direita) de ácido cloroáurico.	51
Figura 4.37: Imagens AFM e imagens a três dimensões do PDMS a), b) <i>seeding</i> integrado com água; c), d) <i>seeding</i> integrado com metanol.	52
Figura 4.38: Imagens AFM após a sensibilização com 2,6 mM de SnCl <sub>2</sub> em HCl (esquerda) seguida da ativação com 1 mM PdCl <sub>2</sub> em HCl (direita).	52
Figura 4.39: Fotografia e respetiva imagem de microscópio ótico do filme de ouro depositado.	53
Figura 4.40: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado, a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.	55
Figura 4.41: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v=100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v=100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—) a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.	56
Figura 4.42: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas da amostra 5.	58
Figura 4.43: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado, a) amostra 7, b) amostra 8, c) amostra 9, d) amostra 10.	60
Figura 4.44: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v=100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v=100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—) a) amostra 8, b) amostra 9, c) amostra 10.	61
Figura 4.45: Fotografia do PDMS funcionalizado com PDA, recoberto pelo filme de ouro após o <i>seeding</i> de nanopartículas.	62
Figura 4.46: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado usando glucose como agente redutor.	63
Figura 4.47: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v=100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v= 100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—).	63
Figura 4.48: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado utilizando DMAB como agente redutor.	65
Figura 4.49: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v= 100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v= 100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—).	65
Figura 4.50: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas a) da amostra 13, b) da amostra 14.	66
Figura 4.51: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v= 100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v= 100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—), a) da amostra 13, b) da amostra 14.	67
Figura 4.52: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas da amostra 15.	68
Figura 4.53: Voltamogramas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, v= 100 mV/s (esquerda) e em K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO <sub>3</sub> , v= 100 mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—), do PDMS/Au (—) e do PDMS/Au após tratamento de plasma de oxigénio (—).	68

Figura 4.54: Difractogramas de raios-X do a) suporte, b) filme de ouro depositado com peróxido de hidrogénio, c) filme de ouro depositado com DMAB. ....	69
Figura 4.55: Resultados do <i>Scotch Tape Test</i> nos filmes de ouro depositados utilizando peróxido de hidrogénio como agente redutor (esquerda) e utilizando DMAB como agente redutor (direita). ....	70

# Símbolos e Abreviaturas

## Abreviaturas

<b>AFM</b>	Microscopia de Força Atômica (do Inglês, <i>A</i> tom <i>i</i> c <i>F</i> orce <i>M</i> icroscopy).
<b>APTES</b>	(3-aminopropil)triétoxisilano.
<b>ATR</b>	Refletância Total Atenuada (do Inglês, <i>A</i> ttenuated <i>T</i> otal <i>R</i> eflectance).
<b>DMAB</b>	Dimetilamino borano.
<b>FTIR</b>	Espetroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (do Inglês, <i>F</i> ourier <i>T</i> ransform <i>I</i> nfrared <i>S</i> pectroscopy).
<b>GC</b>	Carbono vítreo (do Inglês, <i>G</i> lassy <i>C</i> arbon).
<b>L-DOPA</b>	L-3,4-dihidroxifenilalanina
<b>MPTMS</b>	(3-mercaptopropil)trimetoxisilano
<b>PDA</b>	Polidopamina (do Inglês, <i>P</i> oly <i>d</i> opamine)
<b>PDMS</b>	Polidimetilsiloxano.
<b>SAMs</b>	Monocamadas Auto-Montadas (do Inglês, <i>S</i> elf- <i>A</i> ssembled <i>M</i> onolayers).
<b>SCE</b>	Elétrodo saturado de calomelanos (do Inglês, <i>S</i> aturated <i>C</i> alomel <i>E</i> lectrode).
<b>TEA</b>	Trihidroxietilamina.
<b>Tris</b>	Tris(hidroximetil)aminometano
<b>UV-Vis</b>	Espetroscopia Ultravioleta-visível (do inglês <i>U</i> ltraviolet- <i>v</i> isible spectroscopy)
<b>XRD</b>	Difração de Raios-X (do Inglês, <i>X</i> - <i>R</i> ay <i>D</i> iffraction)

## Símbolos

<b>A</b>	Absorvância
<b>d</b>	Distância interplanar
<b>E</b>	Potencial (V)
<b>E<sub>p</sub><sup>a</sup></b>	Potencial do pico anódico
<b>E<sub>p</sub><sup>c</sup></b>	Potencial do pico catódico
<b>i</b>	Intensidade de corrente (mA)
<b>i<sub>p</sub><sup>a</sup></b>	Intensidade de corrente do pico anódico
<b>i<sub>p</sub><sup>c</sup></b>	Intensidade de corrente do pico catódico
<b>j</b>	Densidade de corrente (A.cm <sup>-2</sup> )
<b>l</b>	Percurso ótico da luz
<b>n</b>	Número de elétrons
<b>n</b>	Índice de refração
<b>Q</b>	Carga elétrica (C)
<b>R<sub>q</sub></b>	Rugosidade quadrática média
<b>T</b>	Transmitância
<b>T</b>	Temperatura (K)
<b>t</b>	Tempo
<b>Δ</b>	Desvio de fase (°)
<b>ε</b>	Coefficiente de extinção molar

$\theta$	Ângulo de contato ( $^{\circ}$ )
$\theta$	Ângulo de difração ( $^{\circ}$ )
$\lambda$	Comprimento de onda (m)
$v$	Velocidade de varrimento ( $V.s^{-1}$ )
$\rho$	Resistividade elétrica ( $M\Omega.cm$ )
$\sigma$	Condutividade elétrica ( $S/cm$ )
$\varphi_0$	Ângulo de incidência ( $^{\circ}$ )
$\Psi$	Ângulo azimutal ( $^{\circ}$ )

# 1. Enquadramento e Motivação

O desenvolvimento de biossensores com elevada sensibilidade e especificidade está em constante crescimento, uma vez que estes permitem a realização de diagnósticos precisos. Deste modo, uma variedade de biossensores tem sido amplamente estudada desde o desenvolvimento dos biossensores de primeira geração, em 1962. Tipicamente, os biossensores são constituídos por um componente de reconhecimento biológico, que é seletivo/específico para um analito de interesse, ao qual se liga, e por um componente transdutor, que converte o sinal biológico em sinais elétricos ou óticos, Figura 1.1.<sup>[1]</sup> Assim, o desenvolvimento de pequenos dispositivos para melhorar quer o biorechecimento, quer os processos de transdução, é fundamental para a criação de biossensores com elevada sensibilidade, elevada seletividade, rápida resposta e baixos limites de deteção.<sup>[1]</sup>

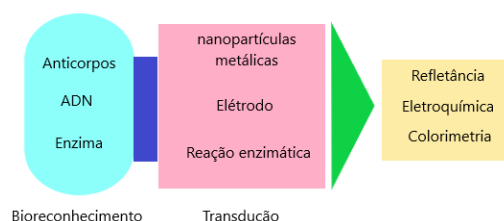


Figura 1.1: Ilustração esquemática dos componentes de um biossensor. Adaptada de <sup>[1]</sup>

Atualmente, um dos desafios no que diz respeito aos biossensores prende-se com as limitações relativamente à sua durabilidade, reprodutibilidade e portabilidade.<sup>[1]</sup>

A realização deste trabalho está inserida num projeto científico cujo principal objetivo é o avanço no processo de biorechecimento em biossensores, explorando tanto a camada de reconhecimento, como a amplificação do sinal de transdução obtido, de modo a aumentar a deteção, seja ela eletroquímica ou ótica, do sinal resultante do processo biológico.<sup>[2]</sup>

O PDMS tem sido cada vez mais utilizado em diferentes aplicações, nomeadamente no fabrico de dispositivos médicos, devido às suas características muito vantajosas, entre elas a transparência, flexibilidade, e biocompatibilidade.<sup>[3]</sup> Apesar das suas vantagens, apresenta uma superfície hidrofóbica, que requer modificação, de forma a poder ser utilizada como base de um biossensor. O recobrimento deste polímero com uma camada de ouro torna a superfície condutora, ideal para a funcionalização e que permite a transdução do sinal ótico e/ou eletroquímico do evento de reconhecimento.

A deposição electroless é um tipo de deposição química que permite a formação de coberturas metálicas uniformes em superfícies específicas, que não necessitam de ser condutoras, sendo um método que não requer uma fonte externa de energia elétrica. Sendo o PDMS um polímero não condutor, este tipo de deposição será o mais adequado, de forma a permitir a formação de um filme metálico sobre o mesmo.

Num trabalho publicado foi conseguida a preparação de bicamadas lipídicas sobre superfícies de ouro, permitindo o seu controlo por via eletroquímica.<sup>[4]</sup> O PDMS recoberto por ouro será assim a base de um immunosensor, permitindo a monitorização eletroquímica da plataforma e a transdução do sinal.

O desenvolvimento deste biossensor permitirá a deteção de micotoxinas que representam riscos para a saúde quer humana quer animal, devido à sua elevada toxicidade, e que estão presentes em diversos alimentos. Este biossensor será sensível, portátil, e com baixo custo de produção e substituirá técnicas mais caras e que exigem um tratamento complexo das amostras, como HPLC e espectrometria de massa, bem como os testes ELISA, que têm um elevado custo.

## 2. Introdução

### 2.1 Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um elastômero de silicone, um polímero orgânico sintético, sendo um dos materiais poliméricos mais utilizados em diversas áreas como a biomédica, eletrônica ou farmacêutica.<sup>[5-7]</sup>

Os silicones foram sintetizados pela primeira vez na década de 50, por Whacker Chemie.<sup>[8]</sup> São uma categoria de polímeros sintéticos que têm como base a ligação Si-O-Si com grupos orgânicos, como o metilo ou fenilo, nas laterais, Figura 2.1.<sup>[9]</sup> As unidades de repetição designam-se siloxanos, e o silicone mais comum é o PDMS.<sup>[8],[10]</sup>

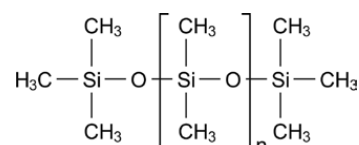


Figura 2.1: Exemplo de estrutura de um silicone. Adaptada de <sup>[10]</sup>.

Os polímeros são moléculas grandes formadas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, os monómeros. Podem ser naturais ou sintéticos, e fazem parte do nosso quotidiano, quer seja no nosso organismo, ou nos bens que nos rodeiam. Podem dividir-se em três grupos: os termo plásticos, termo rígidos e elastômeros, o caso do PDMS. Os últimos são ainda vulgarmente conhecidos por borrachas, apresentam elevada elasticidade e capacidade de recuperar a forma original após estarem sujeitos a deformações.<sup>[6],[11]</sup>

#### 2.1.1 Estrutura e Composição Química

A estrutura do PDMS é composta por ligações Si-O, e grupos terminais CH<sub>3</sub>, sendo formado numa reação de cura ou reticulação, ilustrada na Figura 2.2, pela junção de uma base, pré-polímero ou monómero (I), com um agente de cura (II).<sup>[5],[12]</sup>

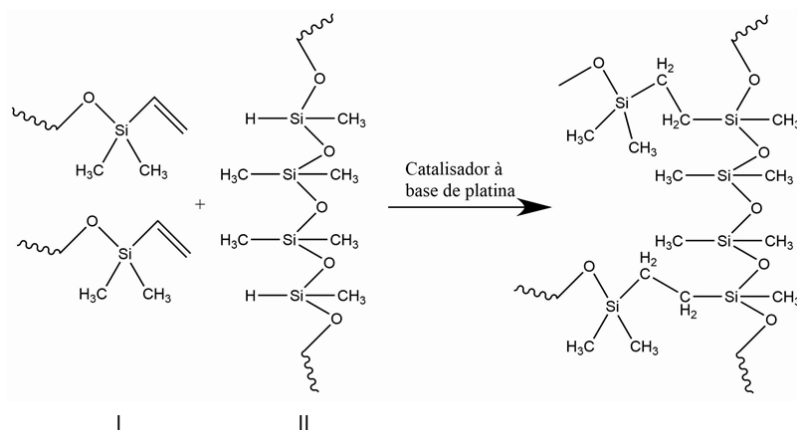


Figura 2.2: Reação de cura do PDMS. Adaptada de <sup>[13]</sup>

Neste trabalho, foi usado o PDMS Sylgard® 184, que vem num kit com os dois componentes, ambos no estado líquido. A base ou monómero é constituída por dimetilsiloxano com terminações vinil enquanto o agente de cura contém dimetilsiloxano com terminações de hidreto de silício e um catalisador à base de platina. Este catalisador facilita a reação entre o grupo funcional vinil (SiCH=CH<sub>2</sub>) presente no monómero e os grupos funcionais de hidreto de silício (Si-H) presentes no agente de cura, resultando na solidificação.<sup>[5],[6],[14]</sup>



A proporção de monómero e agente de cura utilizada é importante e determinante para propriedades como a elasticidade.<sup>[15]</sup> A proporção recomendada de agente de cura para monómero é de 1:10, respetivamente. Uma proporção de 1:5, por exemplo, terá maior teor de agente de cura em comparação com a proporção 1:10. Este aumento do teor em agente de cura irá originar um PDMS mais rígido, pois aumenta a quantidade de ligações cruzadas finais.<sup>[16]</sup>

### 2.1.2 Propriedades

O PDMS apresenta diversas propriedades que o tornam atraente para diversos tipos de aplicações, às quais se associa o seu baixo custo.<sup>[17]</sup>

Quimicamente, o PDMS é considerado inerte, permeável a gases, apresentando estabilidade térmica e fácil manuseamento à temperatura ambiente, à qual não apresenta odor e é um fluido viscoso. É insolúvel em água, considerado quimicamente inerte, e solventes apolares podem levar à sua dilatação.<sup>[18]</sup>

A superfície do PDMS é hidrofóbica, devido aos grupos  $\text{CH}_3$ , o que pode ser problemático em aplicações biológicas ou microfluídicas, uma vez que a sua molhabilidade é mais difícil, sendo uma superfície propensa a aprisionar bolhas. Este problema pode ser ultrapassado através do tratamento com plasma de oxigénio ou câmara de UV, que oxidam a superfície produzindo grupos silanois,  $\text{Si-OH}$ , tornando a superfície hidrofílica.<sup>[19-21]</sup>

O PDMS não absorve luz visível, sendo opticamente transparente para comprimentos de onda compreendidos entre 290-1100 nm, podendo ser usado numa série de esquemas de deteção. Tem um índice de refração de 1,41, semelhante ao do vidro (1,45), a um comprimento de onda de 589 nm.<sup>[22],[23]</sup> Assim, o PDMS é compatível com grande parte das técnicas de deteção ótica, o que permite a sua utilização no fabrico de estruturas que estejam no percurso ótico da deteção.<sup>[17],[24]</sup>

O PDMS tem boa elasticidade, no entanto, como foi referido anteriormente esta está dependente da proporção de monómero e agente de cura utilizados, uma vez que quanto mais reticulado for o PDMS, maior número de ligações cruzadas terá, e menos elástico será o material.<sup>[24],[25]</sup>

Outra característica importante é a biocompatibilidade, termo que descreve a interação entre um material e uma substância biológica. O PDMS tem sido cada vez mais estudado pois é bioestável e biocompatível, podendo ser usado em diferentes implantes.<sup>[24]</sup>

Em termos ambientais, o PDMS não tem efeito sobre os organismos aquáticos e nenhum ou praticamente nenhum efeito sobre os organismos terrestres. Apresenta alguma toxicidade para insetos, apenas quando aplicado diretamente nos mesmos. Demonstra um baixo nível de absorção por parte de organismos vivos, quer por via oral quer por contato. Os humanos não apresentam qualquer reação imunológica adversa. Assim, em geral, os dados indicam que o PDMS não apresenta um risco para o ambiente ou para a saúde humana.<sup>[17]</sup>

Apesar de todas as suas vantagens, não é um material perfeito, principalmente no que respeita a aplicações biomédicas. O fato de ser inerte e hidrofóbico dificulta a imobilização de biomoléculas como enzimas ou anticorpos, sendo necessário fazer modificações na sua superfície.<sup>[3],[26]</sup> Além disso, as forças de adesão entre o PDMS e metais são fracas, dificultando a deposição metálica bem como a qualidade do depósito.<sup>[26]</sup>

### 2.1.3 Aplicações

O PDMS começou por ser utilizado no encapsulamento de componentes eletrónicos, aumentando o tempo de vida de um chip, sendo que mais tarde surgiram novas aplicações como o desenvolvimento de micro e nanotecnologias e sensores.<sup>[6]</sup>

Em química analítica, a primeira aplicação notável foi o seu uso como fase estacionária em cromatografia gasosa e líquida. Nas últimas décadas, as suas aplicações aumentaram, podendo ser utilizado em diversas técnicas analíticas, assumindo diferentes formas geométricas.<sup>[18]</sup>

Devido à sua biocompatibilidade, pode ser integrado no corpo humano sem rejeição, e por isso pode ser aplicado em lentes de contato, próteses para articulações, válvulas cardíacas, implantes mamários, ou ainda em dispositivos para libertação de fármacos de combate ao cancro.<sup>[6],[24]</sup>

A hidrofobicidade da superfície do PDMS, e em particular a capacidade de a tornar hidrofílica permitem o seu uso em outras aplicações que incluem o fabrico de dispositivos biossensores de peróxido de hidrogénio, o desenvolvimento de canais microfluídicos para determinação quantitativa de nicotina, bem como o desenvolvimento de dispositivos microfluídicos biossensores de toxinas alimentares.<sup>[24],[27],[28]</sup>

### 2.1.4 Funcionalização

A fraca adesão de metais a interfaces poliméricas é um problema que afeta grande parte das aplicações tecnológicas. Assim, a funcionalização da superfície do PDMS poderá permitir um aumento da adesão a vários elementos e compostos. Uma das formas de modificação é através de monocamadas auto-montadas (SAMs) que são estruturas moleculares muito organizadas, que contêm um grupo funcional que interage fortemente com a superfície, e também grupos terminais com afinidades para diferentes compostos. Neste contexto, os derivados de triclorosilanos, contendo grupos tiol ou amina têm sido muito explorados na tentativa de melhorar a adesão entre metais e polímeros.<sup>[29],[30]</sup>

Tendo em conta que o PDMS é conhecido por ser um material inerte, devido à presença de grupos metilo na sua superfície, é necessário recorrer à ativação desta, introduzindo grupos quimicamente ativos. O tratamento com plasma de oxigénio permite substituir os grupos Si-CH<sub>3</sub> por grupos Si-OH, como se esquematiza na Figura 2.3, que posteriormente permitem a modificação da superfície pelas SAMs.<sup>[31–33]</sup>

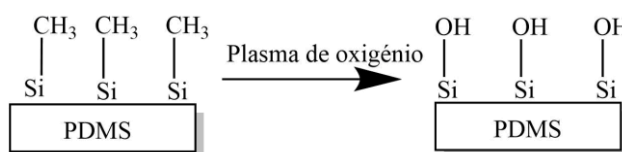


Figura 2.3: Esquema do tratamento com plasma de oxigénio

No caso específico da ligação com o ouro, as SAMs de (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS), cuja estrutura está representada na Figura 2.4, são particularmente utilizadas devido ao grupo Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> que interage com os grupos OH à superfície do PDMS e ao grupo tiol (SH) que deverá interagir com nanopartículas de ouro, por adsorção.<sup>[34]</sup>

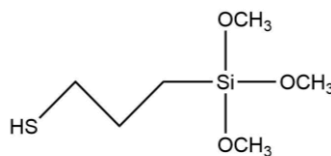


Figura 2.4: Estrutura química do MPTMS.

Também as monocamadas de (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES), cuja estrutura se encontra representada na Figura 2.5, são utilizadas, devido ao grupo Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> que interage com os grupos OH presentes na superfície do PDMS enquanto o grupo terminal amina (NH<sub>2</sub>) exposto poderá interagir com nanopartículas de ouro. De realçar que o grupo amina tem menor afinidade para o ouro do que o grupo tiol, por isso a aderência deverá também ser mais fraca.<sup>[34]</sup>

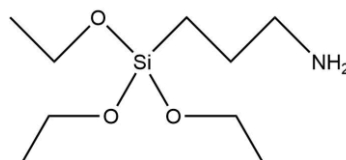
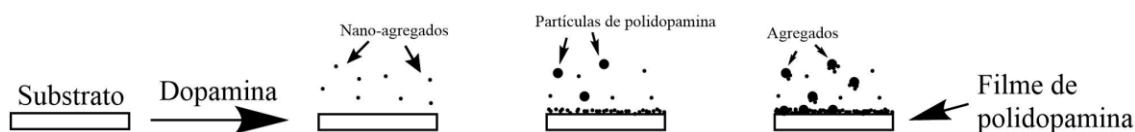


Figura 2.5: Estrutura química do APTES.

Uma outra alternativa poderá passar pelo uso de um filme de polidopamina (PDA). Inspirada nas propriedades adesivas do mexilhão, a PDA tem a capacidade de se fixar em diversas superfícies, suscitando um interesse generalizado.<sup>[35]</sup> A dopamina é muito semelhante ao aminoácido L-3,4-dihidroxifenilalanina (L-DOPA), que é um dos principais compostos da cola dos mexilhões, tendo capacidade de aderir a quase todo o tipo de superfícies devido à presença dos seus grupos catecol e amina. O grupo catecol em particular confere afinidade para iões metálicos, que podem ser reduzidos a nanopartículas.<sup>[36]</sup> Em condições alcalinas, e na presença de um agente oxidante, normalmente o oxigénio dissolvido, a dopamina sofre uma polimerização oxidativa, formando um filme de PDA virtualmente em qualquer superfície que seja imersa nesta solução, Figura 2.6.<sup>[37–39]</sup>

Este filme tem sido amplamente investigado para diversas aplicações, devido às suas propriedades, ainda assim o mecanismo da sua formação e a sua estrutura molecular exata não estão completamente esclarecidos.<sup>[40],[41]</sup>

Assim, existe a possibilidade de modificar a superfície do PDMS formando um filme de PDA, cujos grupos catecol podem interagir com os iões metálicos de ouro, formando nanopartículas de ouro na superfície do polímero.

Figura 2.6: Processo de deposição de filmes de PDA. Adaptada de <sup>[39]</sup>

## 2.2 Deposição metálica

### 2.2.1 Nota Histórica

A aplicação de coberturas em superfícies é uma prática conhecida desde há muitos anos. A aplicação de metais em superfícies era muito utilizada no mundo antigo, nomeadamente pelos egípcios, para revestir outros metais, pedra ou madeira. Em particular, a história da deposição de ouro começa no início do século XIX, quando diversas figuras de arte foram cobertas por este metal.<sup>[42–44]</sup>

Bruhnatelli foi um dos pioneiros do desenvolvimento da deposição de ouro, tendo reduzido iões metálicos de uma solução de ouro em duas medalhas, através da ligação a uma pilha de Volta.<sup>[42]</sup>

A eletrodeposição com dicianoaurato de potássio na sua composição foi patenteada em 1840. Desde essa data, e ao longo dos séculos XIX e XX, foram feitas várias descobertas e refinações ao processo, surgindo também novas aplicações para os recobrimentos de ouro.<sup>[42],[43]</sup>

Em 1946, a deposição electroless foi acidentalmente descoberta por Brenner e Ridell, que perceberam que o hipofosfite de sódio reduzia iões níquel em solução, sem qualquer fonte externa de eletrões, recobrindo uma superfície de aço.<sup>[45]</sup> Nos anos 70 foram feitos desenvolvimentos com a criação de novas abordagens à criação de filmes metálicos envolvendo a deposição electroless.<sup>[42]</sup>

Atualmente, os processos de eletrodeposição e deposição electroless são já relativamente bem conhecidos, e a composição dos banhos continua a ser desenvolvida e estudada.<sup>[42],[44]</sup>

### 2.2.2 Tipos de deposição

Entre as técnicas de deposição existentes destacam-se a pulverização catódica ou *Sputtering*, a evaporação e a deposição química.<sup>[46]</sup>

#### 2.2.2.1 Deposição por pulverização catódica (*Sputtering*)

Esta técnica consiste no bombardeamento de uma superfície alvo com iões positivos, a alta velocidade, o que permite a ejeção de átomos ou moléculas desta mesma superfície. Os átomos desta superfície alvo, depois de serem arrancados, caminham até atingir uma superfície desejada, onde se irão depositar. Este processo é realizado em vácuo.<sup>[46]</sup>

As vantagens incluem a obtenção de filmes finos e o controlo da topografia ou rugosidade da superfície e as principais desvantagens estão relacionadas com os custos e complexidade do processo.<sup>[46],[47]</sup>

#### 2.2.2.2 Deposição por evaporação

Esta técnica consiste em fazer fluir uma corrente elétrica num cadinho de tungsténio, cujo aquecimento irá promover a evaporação de uma determinada massa de um metal sólido colocada sobre o mesmo. Após a evaporação, o metal sólido irá depositar-se nas lâminas colocadas a uma determinada altura e distância do cadinho. Este processo é realizado em vácuo.<sup>[46],[48]</sup>

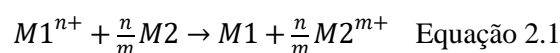
Relativamente às suas vantagens, é uma técnica rápida, limpa e relativamente simples, no entanto requer sistemas de arrefecimento apropriados, e tem um custo elevado, além disso a velocidade de deposição é muitas vezes lenta.<sup>[46],[49]</sup>

#### 2.2.2.3 Deposição química

Em comparação com as restantes técnicas, a deposição química tem a vantagem de requerer equipamentos simples, tendo um custo relativamente menor.<sup>[50],[51]</sup>

A deposição química tem como princípio básico a redução de iões metálicos, que ao adquirirem eletrões se depositam em locais ativos. Existem quatro formas de deposição química: deposição por deslocamento galvânico, deposição não seletiva, eletrodeposição e deposição electroless.

O deslocamento galvânico consiste numa deposição metálica espontânea, que tem lugar quando se está na presença de metais facilmente redutores (M2) imersos em soluções de sais de metais mais nobres (M1). A Equação 2.1 descreve este processo.<sup>[52],[53]</sup>



Apesar de ser um processo simples e muito utilizado apresenta algumas limitações, nomeadamente a fina espessura dos filmes depositados, uma vez que a deposição termina quando toda a superfície está coberta, e a dificuldade em controlar a velocidade de deposição.<sup>[54]</sup>

A deposição não seletiva consiste na redução de iões metálicos em solução por parte de um agente redutor não específico, levando à deposição de um filme sobre todas as superfícies em contato com a solução e que conduz à decomposição da mesma. Este tipo de deposição não resulta em todos os materiais. Um exemplo deste tipo de deposição é no fabrico de espelhos, em que é feita a deposição de prata em vidro utilizando glucose ou sacarose como agentes redutores.<sup>[55]</sup>

A eletrodeposição é uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de superfícies e consiste na deposição de metais ou ligas na superfície de um substrato condutor, através de corrente elétrica.<sup>[56]</sup>

É uma técnica versátil, que não necessita de ser feita em vácuo. Os elementos essenciais deste processo consistem no cátodo, ou substrato a ser coberto, um ânodo ou contra eletrodo, um eletrólito que contém iões do metal a ser reduzido, e uma fonte de corrente, Figura 2.7. A corrente é fornecida ao substrato, que deverá ser condutor, de modo a ser possível o seu recobrimento metálico.<sup>[57]</sup>

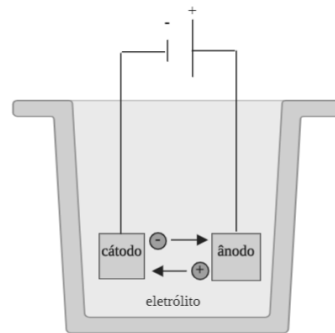


Figura 2.7: Esquema de célula eletrolítica. Adaptada de [58]

Ao contrário da eletrodeposição, a deposição electroless, permite a deposição metálica em substratos não condutores.

O PDMS é um polímero não condutor, e técnicas como a evaporação ou a pulverização catódica são métodos complexos que não garantem a formação de um revestimento uniforme e com boa adesão ao substrato. A eletrodeposição, não podendo ser aplicada a substratos não condutores, também não é uma opção. Assim, a deposição electroless poderá ser a solução para o problema, e será analisada com maior detalhe seguidamente.

### 2.3 Deposição electroless

A deposição electroless é um método muito comum para depositar metais química e seletivamente, e tem sido cada vez mais estudada e utilizada devido às propriedades dos seus depósitos, nomeadamente a uniformidade, resistência à corrosão, entre outros referidos mais adiante. Pode ser utilizada para depositar diversos metais, como o ouro, cobre, paládio, cobalto, prata e níquel. [59],[60]

Esta técnica tem como base um processo autocatalítico de deposição no qual íões metálicos de um eletrólito são reduzidos pela oxidação de um agente redutor específico a uma dada superfície (designada como catalítica), sem fornecimento externo de elétrons, sendo que o metal depositado é igualmente catalítico, assegurando a continuidade da deposição, Figura 2.8. [42],[61]

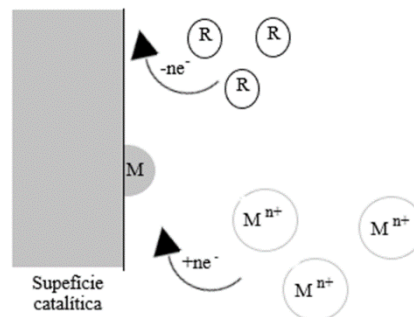


Figura 2.8: Esquema da deposição electroless, em que uma superfície catalítica promove a oxidação de um agente redutor (R) que fornece elétrons que levam à redução dos íões metálicos em solução.

Tal como a eletrodeposição, a deposição electroless é um processo eletroquímico que envolve reações de oxidação e redução sendo a oxidação caracterizada pela perda de elétrons, descrevendo um processo anódico, enquanto a redução é caracterizada pelo ganho de elétrons, traduzindo um processo catódico. A diferença está na fonte de elétrons, pois na deposição electroless estes são provenientes de um agente químico redutor, que se oxida unicamente quando adsorvido sobre uma superfície catalítica, enquanto na eletrodeposição os elétrons são provenientes de uma fonte de energia externa. [42]

A deposição electroless é seletiva, exigindo condições específicas: o substrato deve ser catalítico ou catalisado, o metal a depositar deve ser autocatalítico, e o agente redutor é específico para determinado metal.

Substratos condutores podem ser utilizados, tal como substratos não condutores, tendo os últimos que ser ativados por incorporação de núcleos de metais catalíticos.<sup>[62],[63]</sup>

Em termos de aplicações, estas incluem a preparação de dispositivos eletrónicos e microeletrónicos, a produção de aparelhos médicos e baterias, tendo também utilização na área de metalurgia.<sup>[62]</sup>

É uma técnica de baixo custo, que produz filmes de elevada qualidade e que podem ser incorporados em processos de larga escala, sem requerer elevadas temperaturas de operação.<sup>[62]</sup>

### 2.3.1 Metalização e Formação *in situ* (*Seeding*) de nanopartículas

No caso dos substratos não condutores, como é o caso do PDMS, estes devem ser impregnados com material catalítico, sendo muitas vezes usadas nanopartículas metálicas para dar início à reação.<sup>[64]</sup>

O paládio é um dos metais utilizados na ativação de substratos não condutores. É frequente recorrer a soluções de  $\text{PdCl}_2$  e  $\text{SnCl}_2$  em ácido clorídrico. Estes sistemas podem ser empregues de duas maneiras distintas. A primeira opção é fazendo um primeiro passo de sensibilização que consiste na imersão do substrato numa solução de  $\text{SnCl}_2$  em ácido clorídrico, seguida por um passo de ativação que consiste na imersão do substrato sensibilizado numa solução de  $\text{PdCl}_2$  em ácido clorídrico. A segunda opção é fazer a imersão do substrato numa solução estabilizada de  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  em ácido clorídrico, combinando os passos de sensibilização e ativação.<sup>[65],[66]</sup>

A imersão do substrato apenas em soluções de  $\text{PdCl}_2$  pode ser realizada, no entanto a adsorção de átomos de paládio sem recorrer ao estanho (II), que tem uma grande afinidade com o oxigénio, só é possível em substratos com grupos funcionais nitrogenados.<sup>[67]</sup>

No caso da imersão do substrato numa solução de  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ , os iões estanho são adsorvidos pela superfície do substrato e reduzem os iões paládio, formando núcleos catalíticos para a deposição electroless.<sup>[68]</sup>

Uma outra forma de ativação é o *seeding* de nanopartículas. Neste caso, existe a formação de nanopartículas de ouro no PDMS, que funcionarão como núcleos de partida para a deposição electroless de ouro.<sup>[62],[69]</sup>

O agente de cura do PDMS contém grupos Si-H que têm a capacidade de reduzir o ouro, formando nanopartículas.<sup>[3]</sup> Assim, a formação de nanopartículas de ouro pode ser feita pela imersão do PDMS numa solução com iões de ouro, pelos grupos Si-H que não reagiram com o monómero e permaneceram na matriz, ou durante o processo de cura, aquando da reação do agente de cura com o monómero, Figura 2.9.<sup>[70–72]</sup>



Figura 2.9: PDMS após *seeding* de nanopartículas de ouro.<sup>[3]</sup>

### 2.3.2 Composição dos banhos

Os banhos de deposição electroless são normalmente complexos, devendo conter:

- Uma fonte de metal, ou seja, uma solução de iões metálicos;
- Um agente redutor, que deve ser específico para determinado metal;
- Agentes complexantes, que estabilizam o banho formando complexos com os iões metálicos, impedindo o seu excesso e precipitação na solução;

- Estabilizantes, que impedem a decomposição da solução;
- Tampões, que mantêm o pH ao longo do tempo;
- Reguladores de pH, que permitem controlar o pH do banho;
- Outros aditivos que aceleram a deposição, controlam a tensão na superfície, suprimem a evolução de hidrogénio e/ou melhoram a qualidade do depósito. <sup>[60],[62],[63]</sup>

### 2.3.2.1 Sal metálico

O ouro é depositado partindo de soluções aquosas de complexos de ouro. Os complexos de ouro existem maioritariamente nos estados de oxidação Au (I) e Au (III), apesar de complexos Au (IV) serem conhecidos. São formados pela ligação covalente entre um catião central  $\text{Au}^+$  ou  $\text{Au}^{3+}$  e um número de ligandos, que podem ser iões como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , ou moléculas neutras como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . <sup>[43]</sup>

Tradicionalmente, quer a deposição eletrolítica quer a deposição electroless de ouro são feitas partindo de dicianoaurato de potássio, sendo este um banho estável que origina filmes com excelentes propriedades. Estes banhos, no entanto, libertam cianeto durante a deposição, tornando-os potencialmente tóxicos. Além disso a sua manutenção e formação é dispendiosa e perigosa. <sup>[43],[73]</sup>

Assim, seria preferível o desenvolvimento de outros banhos, sem cianetos, utilizando ácido cloroáurico, por exemplo.

### 2.3.2.2 Agentes redutores

Entre os agentes redutores mais utilizados estão o hipofosfito de sódio, o dimetilamino borano (DMAB), o borohidreto de sódio ou potássio, o formaldeído e a hidrazina. <sup>[63]</sup>

É de notar que nenhum metal pode ser reduzido por todos os agentes redutores; a redução do cobre por exemplo, é melhor obtida através da oxidação do formaldeído, e não acontece com o hipofosfito de sódio. É por isso necessário que o potencial redox do agente redutor seja mais negativo que o do complexo de ouro. <sup>[46],[74]</sup>

Neste trabalho foram estudados agentes redutores convencionais como o formaldeído, hipofosfito de sódio, hidrazina, borohidreto de sódio e DMAB.

Foram ainda utilizados o peróxido de hidrogénio e a glucose, que em trabalhos anteriores mostraram funcionar como agentes redutores na deposição do ouro. <sup>[75-78]</sup>

## 2.3.3 Propriedades dos depósitos

A deposição electroless dá origem a recobrimentos uniformes, iguais em toda a área do objeto, ao contrário da eletrodeposição, como ilustra a Figura 2.10. Uma vez que não é utilizada corrente elétrica, não há estabelecimento de um campo elétrico à volta do material e portanto não há o desenvolvimento de linhas de corrente preferenciais, pelo que toda a superfície do material imersa tem a mesma probabilidade de que os iões se reduzam e se depositem, resultando num elevado poder de recobrimento. <sup>[63]</sup>

Os depósitos apresentam características como elevada dureza, resistência à abrasão, resistência elétrica, suscetibilidade magnética e excelente resistência à corrosão. <sup>[63]</sup>

As propriedades do depósito, nomeadamente a resistividade, espessura, morfologia, pureza e aderência estão dependentes de diversos fatores, entre eles a composição do banho, a temperatura e a velocidade de deposição. Também os aditivos têm implicações significativas nestas propriedades. <sup>[62]</sup>

A oxidação do agente redutor pode originar a integração dos co-elementos, formando soluções sólidas com o metal, que pode influenciar a estrutura e propriedades físicas do depósito. <sup>[79]</sup>

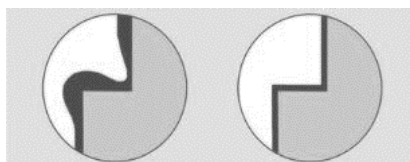


Figura 2.10: Esquema comparativo do poder de recobrimento da eletrodeposição (à esquerda) e deposição electroless (à direita).<sup>[80]</sup>

### 2.3.4 Processo de deposição

Durante algum tempo pensou-se que a deposição electroless se processava de acordo com a teoria do potencial misto.

De acordo com esta teoria, quando o equilíbrio é estabelecido, a velocidade das reações anódica e catódica é igual. Assim, a velocidade de deposição depende do potencial da superfície, designado potencial misto. Este potencial está situado entre os potenciais redox das reações de oxidação do agente redutor e de redução do ião metálico, Figura 2.11.<sup>[62]</sup>

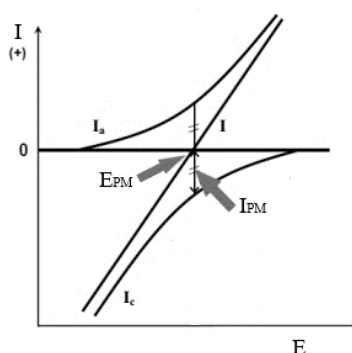


Figura 2.11: Representação da teoria do potencial misto.  $E_{PM}$  corresponde ao potencial misto,  $I_{PM}$  corresponde à corrente no potencial misto. Adaptada de<sup>[81]</sup>.

Mais tarde, admitiu-se a ineficácia desta teoria para descrever a realidade mecanística deste processo. Ainda assim, existem casos em que esta teoria prevê valores próximos dos observados experimentalmente.

Devido à especificidade de cada agente redutor, não é possível estabelecer um mecanismo universal para a deposição electroless. Pode, no entanto, assinalar-se um conjunto de fatores obrigatórios para que este tipo de deposição aconteça: adsorção do agente redutor à superfície do metal a recobrir, que deve provocar a rutura de ligações do agente redutor e fixar os radicais formados; os radicais formados devem levar à redução dos iões metálicos em solução, levando à precipitação do metal; o depósito metálico deve ter capacidade para provocar a adsorção e quebra do agente redutor.<sup>[79]</sup>

Em seguida, Figura 2.12, apresenta-se o mecanismo simplificado de deposição electroless do níquel (II), utilizando hipofosfito de sódio como agente redutor. Este sistema tem sido amplamente estudado devido às propriedades dos depósitos formados e às suas aplicações.<sup>[79]</sup>



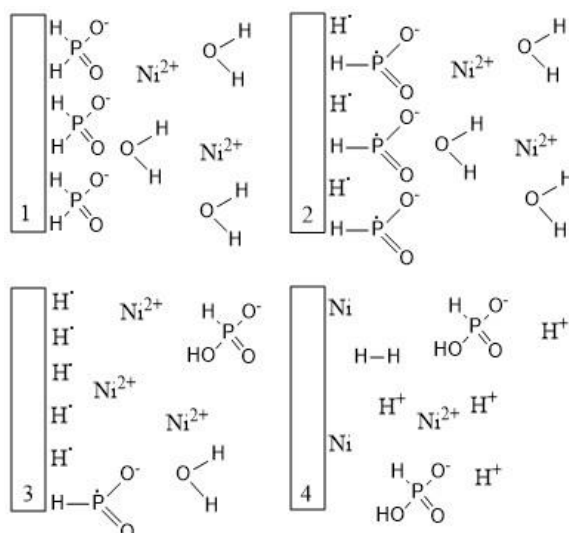
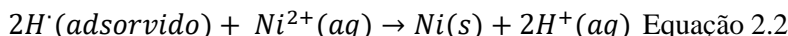


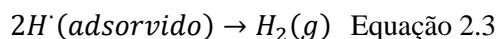
Figura 2.12: Esquema representativo do mecanismo simplificado de deposição electroless do níquel (II), usando hipofosfito de sódio como agente redutor. Adaptada de [79]

Na primeira fase, o hipofosfito adsorve-se à superfície do metal, ocorrendo em seguida a ruptura homolítica da ligação P-H. Caso o agente redutor não tenha afinidade suficiente para se ligar à superfície, e esta ligação não seja forte o suficiente para quebrar a ligação dentro da espécie, o processo electroless não ocorrerá. [79]

Numa fase seguinte, verifica-se que apenas restam à superfície radicais, que possibilitarão a redução do níquel em solução, Equação 2.2. [82]

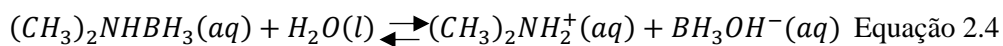


Existirá ainda uma reação que irá competir com a anterior, reação que corresponde à libertação de hidrogênio, e que é visível ao longo do processo, Equação 2.3. [82]

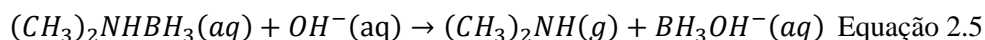


Após a primeira camada de níquel ser depositada, o processo continua como iniciou, o hipofosfito adsorve à camada formada e formam-se radicais de hidrogênio, que possibilitam a redução do níquel em solução, formando uma nova camada, sendo o processo contínuo.

O DMAB é um agente redutor que tem atraído grande interesse no que diz respeito à deposição electroless devido à sua baixa toxicidade em comparação com outros agentes redutores e por serem cataliticamente oxidados por superfícies como o cobre e o níquel. O mecanismo para a oxidação do DMAB ainda continua a ser debatido, sendo uma das maiores questões se é o boro ou o hidrogênio que é oxidado no processo. Existe ainda assim concordância na fase inicial do mecanismo: assume-se que o DMAB se dissocia em meio aquoso, formando  $NH_2^+$  e  $BH_3$  ou espécies que contêm  $-BH_3$ , como é o caso do  $BH_3OH^-$ , Equação 2.4. [62]



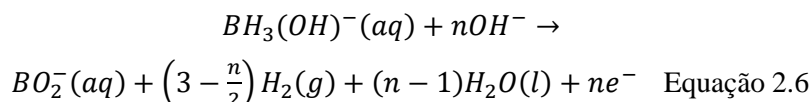
A maioria dos estudos sobre oxidação do DMAB têm sido realizados em meio alcalino devido ao aumento da atividade redutora do DMAB nestas condições. Nestes casos, a Equação 2.4 pode ser reescrita, Equação 2.5. [62]



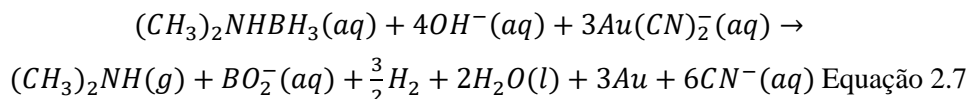
Se este for realmente o primeiro passo, o agente redutor seria o  $BH_3OH^-$ .

O produto final da oxidação do DMAB está dependente das condições da reação. A co-deposição de boro ou óxido de boro foi reportada com metais como o níquel e cobalto enquanto no caso do cobre a sua presença nunca foi detetada. [62]

O número de eletrões transferidos durante a oxidação do DMAB é outro ponto de controvérsia, havendo dados reportados para três ou seis eletrões, Equação 2.6, em que o  $n$  varia entre 3 e 6.<sup>[62]</sup>



Num banho electroless, o processo engloba quer a oxidação do agente redutor, quer a redução dos iões metálicos. Dependendo das condições da reação, o sistema para a deposição de ouro pode ser dado pela Equação 2.7.<sup>[62]</sup>



Este trabalho não se focou no esclarecimento do mecanismo envolvido nos processos de deposição metálica. O seu principal objetivo foi a otimização da síntese química de PDMS, e o seu recobrimento por um filme de ouro uniforme, de forma a permitir a sua utilização como base de um biossensor, independentemente do tipo de deposição metálica que ocorre.

Neste capítulo, foi feita uma abordagem ao PDMS, às suas características, propriedades e aplicações e à deposição metálica, dando destaque à deposição electroless.

No capítulo 3 serão abordados os detalhes experimentais relativos ao estudo de agentes redutores, à preparação do PDMS, à sua funcionalização, e à deposição de filmes de ouro sobre o mesmo. Será ainda abordado o fundamento teórico das técnicas utilizadas.

No capítulo 4 será feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos, onde será justificada a escolha dos agentes redutores utilizados na deposição dos filmes de ouro, e serão ainda caracterizados o PDMS, o mesmo após a funcionalização e após o *seeding* de nanopartículas de ouro, bem como após o revestimento por um filme do mesmo metal.

Por último, no capítulo 5 serão retiradas conclusões e traçadas perspetivas futuras.

## 3. Detalhes Experimentais

### 3.1 Reagentes

Os reagentes sólidos utilizados foram: ácido cloroáurico tri hidratado (99,99% Alfa Aesar), kit SYLGARD 184 Silicone Elastomer, perclorato de lítio (puro p.a. Fluka), hipofosfito de sódio (99% Riedel-de Haën), sulfato de hidrazina (p.a. Riedel-de Haën), borohidreto de sódio (p.a. Merck-Schuehardt), dimetilamino borano (DMAB) (98+% Acros Organics), glucose (99,5% Sigma-Aldrich), hidrogenocarbonato de potássio (p.a. Merck), acetato de sódio (p.a. Riedel-de Haën), citrato de sódio di-hidratado (p.a. Alfa Aesar), cianeto de sódio (p.a. Merck), dopamina (p.a. Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (p.a. Panreac), carbonato de sódio (p.a. Merck), ferrocianeto de potássio ( $\geq 99\%$  Merck), cloreto de estanho di-hidratado (p.a. Merck), tartarato de sódio e potássio (p.a. Merck), nitrato de potássio (p.a. Riedel-de Haën), carbonato de sódio (99,99% Fluka), hidróxido de potássio (p.a. Riedel-de Haën), cianeto de potássio (p.a. BDH Chemicals LTD), acetato de chumbo (p.a. Carlo Erba Milano), cloreto de paládio (II) anidro (p.a. Fluka) e dicianoaurato de potássio (97% Alfa Aesar).

Foram utilizados os seguintes reagentes líquidos: etanol absoluto (p.a. 99,8% Sigma-Aldrich), acetona (p.a. Prolabo), etanolamina ( $\geq 99\%$  Merck), trietanolamina (TEA) (p.a. Merck), formaldeído (37% w/w em 10% metanol Merck), ácido clorídrico (37% w/w Fisher Scientific), ácido sulfúrico (95-98% Sigma Aldrich), (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) (97% Sigma Aldrich), (3-mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS) (95% Alfa Aesar), peróxido de hidrogénio (30% w/w Panreac), água ultra pura ( $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) obtida de um sistema Mili-Q da Milipore.

Foi ainda utilizada uma solução tampão Tris-HCl, com uma concentração de 50 mM tris(hidroximetil)aminometano ( $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  (Tris), 17 mM HCl e pH 8,5 por ajuste com hidróxido de sódio 1 M.

### 3.2 Materiais de eléctrodo e célula eletroquímica

Para o estudo dos agentes redutores, nomeadamente para avaliar a natureza do processo de deposição (electroless ou deposição espontânea), foram utilizados um eléctrodo de ouro (substrato de interesse que deverá catalisar a oxidação do agente redutor) e um eléctrodo de carbono vítreo (GC), material não catalítico para qualquer deposição electroless, que permite assim avaliar a seletividade dos processos. O eléctrodo de ouro e o de carbono vítreo utilizados têm  $0,64 \text{ cm}^2$  e  $0,13 \text{ cm}^2$  de área, respetivamente, e estão representados na Figura 3.1.

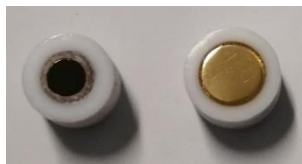


Figura 3.1: Eléktodos de GC (esquerda) e de ouro (direita) utilizados.

Nos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de dois compartimentos. Durante os ensaios foi utilizado como referência um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE), face ao qual são expressos todos os valores de potencial reportados neste trabalho, e um eléctrodo secundário de platina. Para minimizar as interferências eletromagnéticas, todas as experiências foram realizadas numa caixa de Faraday.

### 3.3 Procedimento Experimental

#### 3.3.1 Caraterização eletroquímica

Recorreu-se à voltametria cíclica para fazer o estudo do comportamento redox dos agentes redutores, bem como para verificar a resposta eletroquímica dos filmes de ouro formados no PDMS.

Para a limpeza e polimento dos elétrodos foi utilizado o procedimento descrito em seguida. É de realçar que foram utilizados panos de polimento diferentes para o elétrodo de ouro e o elétrodo de GC. Primeiramente, a superfície foi polida num pano de fibra sintética (Buehler Microcloth) com uma suspensão de alumina com 5  $\mu\text{m}$  de granulometria (Buehler Alpha Micropolish). Após este polimento, o elétrodo foi lavado com água ultrapura e etanol e fez-se a sua imersão num banho de ultrassons (35 kHz; Elma Transsonic T460/H), em água ultrapura durante 3 minutos. Repetiu-se o procedimento utilizando suspensões de alumina com 1  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$  de granulometria, por esta ordem. Por último, para garantir a remoção da alumina, foi utilizado um pano molhado com água ultrapura, seguindo-se lavagem com água do mesmo tipo e novamente banho de ultrassons, durante 15 minutos em água ultrapura, com posterior secagem em corrente de azoto.

Prepararam-se soluções de 0,02 M dos agentes redutores: hidrazina, formaldeído, hipofosfito de sódio e borohidreto de sódio. Preparou-se uma solução de 0,5 M de glucose e 0,1 M de hidrogenocarbonato de potássio. Preparou-se uma solução de 2% de peróxido de hidrogénio e 2% de etanol. Preparou-se uma solução de 0,4 M de hidróxido de sódio (não aferida). Preparou-se uma solução de 0,001 M de DMAB e 0,4 M de hidróxido de sódio. Preparou-se uma solução de 0,4 mM de ácido cloroáurico. Todas as soluções descritas anteriormente continham uma solução 0,1 M de perclorato de lítio, que foi o eletrólito de suporte selecionado.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente.

Foram efetuados ensaios voltamétricos de caraterização para cada agente redutor (hidrazina, formaldeído, hipofosfito de sódio, borohidreto de sódio, glucose, peróxido de hidrogénio, DMAB), para o ácido cloroáurico e para o eletrólito de suporte sem adição de qualquer outra espécie eletroativa, quer no elétrodo de ouro quer no elétrodo de GC. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Para caraterizar o PDMS recoberto por ouro foram realizados ensaios de voltametria cíclica numa solução de ácido sulfúrico 0,1 M, a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s. Foram ainda efetuados ensaios numa solução de 10 mM de ferrocianeto de potássio e 1 M de nitrato de potássio, a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.

#### 3.3.2 Síntese do PDMS

Para a síntese do PDMS procedeu-se a uma mistura da base com o agente de cura numa proporção de 1:10 ou 1:5. A mistura foi feita num copo, durante 5 minutos em banho de ultrassons, a uma temperatura de 40 °C, mexendo vigorosamente. Em seguida, foi colocada numa caixa de Petri e, de modo a remover as bolhas existentes, levou-se a uma câmara de vácuo (Plas Labs) durante alguns minutos, alternando entre baixa pressão e pressão atmosférica. Por último, deixou-se curar numa estufa (P-Selecta) a cerca de 60 °C durante 1 hora no caso da proporção 1:10, e 50 minutos no caso da proporção 1:5. A película obtida foi então cortada para fornecer diversas amostras com dimensões individuais de cerca de 1x1 cm<sup>2</sup>.

### 3.3.3 Funcionalização

Tendo como objetivo aumentar a adesão entre o PDMS e o ouro, foram testadas diferentes abordagens para a funcionalização do PDMS.

#### 3.3.3.1 MPTMS

Para a funcionalização do PDMS com MPTMS, o PDMS foi levado a uma câmara de plasma de oxigénio (Diener Electronic Plasma Surface Technology, Zepto) durante 1 minuto, em seguida foi imerso numa solução de HCl 1 M durante 1 hora, lavado com água ultrapura e com água e metanol 1:1 recorrendo a 20 minutos de banho de ultrassons à temperatura ambiente, sendo posteriormente seco em fluxo de azoto. Seguidamente, o PDMS foi imerso numa solução de MPTMS 5% (v/v) em etanol durante 1 hora, após o qual foi lavado com etanol e posteriormente com metanol, recorrendo a 20 minutos de banho de ultrassons à temperatura ambiente.<sup>[83]</sup> Na Figura 3.2 encontra-se um esquema ilustrativo da funcionalização do PDMS com MPTMS.

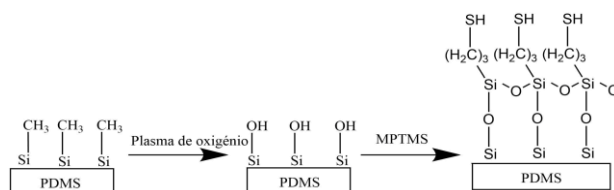


Figura 3.2: Esquema representativo da funcionalização do PDMS com MPTMS.

#### 3.3.3.2 APTES

Para a funcionalização do PDMS com APTES, recorreu-se a dois métodos distintos, o método A e o método B, descritos em seguida.

##### 3.3.3.2.1 Método A

O PDMS foi levado a uma câmara de plasma de oxigénio durante 1 minuto, e lavado com etanol. Posteriormente, foi imerso numa solução de 1:2 v/v APTES: etanol durante 15 minutos, lavado com etanol e água ultra pura e seco numa estufa a 60 °C durante 3 horas ou à temperatura ambiente durante 18 horas.<sup>[31],[84]</sup>

##### 3.3.3.2.2 Método B

O PDMS foi levado a uma câmara de plasma de oxigénio durante 1 minuto. Em seguida, foi imerso numa solução de 1:2 v/v APTES: etanol durante 30 minutos e seco numa estufa a 60 °C durante 1 hora.<sup>[85]</sup> Na Figura 3.3 encontra-se um esquema ilustrativo da funcionalização do PDMS com APTES, independentemente do método.

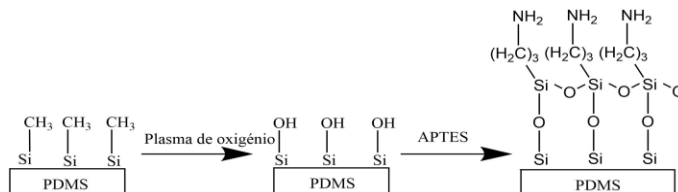


Figura 3.3: Esquema representativo da funcionalização do PDMS com APTES.

#### 3.3.3.3 Polidopamina (PDA)

Para a funcionalização do PDMS com PDA foi feito o crescimento químico destes filmes poliméricos recorrendo a dois métodos distintos. O esquema representativo desta funcionalização está presente no Capítulo 2.

### 3.3.3.3.1 Método A

Neste método, o PDMS foi imerso numa solução de dopamina 10 mM em tampão Tris-HCl, a pH 8,5 (em ambiente atmosférico), durante 24 horas.<sup>[86]</sup>

Uma pequena alteração a este método foi feita levando o PDMS à câmara de plasma de oxigénio durante 1 minuto, sendo posteriormente imerso na solução de dopamina, nas condições anteriores.

### 3.3.3.3.2 Método B

Neste método o PDMS foi primeiramente funcionalizado com APTES, e só em seguida com PDA, sendo que o APTES irá agir como uma ponte molecular entre o PDMS e a PDA, que se irá ligar ao grupo  $\text{NH}_2$ . O procedimento da funcionalização com APTES utilizado foi o correspondente ao método B, descrito anteriormente, e a funcionalização com PDA passou, à semelhança do método A, pela imersão do PDMS (já funcionalizado com APTES) numa solução de dopamina 10 mM em tampão Tris-HCl a pH 8,5 (em ambiente atmosférico), durante 24 horas.<sup>[85]</sup>

## 3.3.4 Seeding de nanopartículas de ouro

### 3.3.4.1 Formação de Nanopartículas de ouro

Com a finalidade de formar nanopartículas de ouro no PDMS que permitam a subsequente deposição electroless, foram testados dois métodos.

#### 3.3.4.1.1 Seeding de Nanopartículas no PDMS

Para o *seeding* de nanopartículas no PDMS procedeu-se à imersão do mesmo em soluções com concentração 15 mM de  $\text{HAuCl}_4$ , em água ultrapura, com ou sem adição de etanol ou acetona. O tempo de imersão foi variado (de 1 hora a 24 horas), de modo a avaliar a formação/deposição das nanopartículas, em termos de tamanho, forma e dispersão.

#### 3.3.4.1.2 Seeding de Nanopartículas durante a reação de cura do PDMS

Neste método, as nanopartículas foram formadas aquando da reação de cura do PDMS. Para tal, adicionou-se uma solução de  $\text{HAuCl}_4$ , de concentração 0,1 mM, em água ou metanol, à mistura do monómero com o agente de cura, sendo todo o restante procedimento idêntico ao descrito na síntese do PDMS.<sup>[70]</sup>

## 3.3.5 Ativação da superfície com paládio

Para a ativação da superfície do PDMS com paládio, o PDMS foi imerso numa solução 2,6 mM de  $\text{SnCl}_2$  em 60 mM de HCl, durante 4 minutos, à temperatura ambiente, recorrendo a vibração ultrassónica num banho de água. Posteriormente foi lavado com água ultra pura, após o qual foi imerso numa solução 1 mM de  $\text{PdCl}_2$  em 0,25 M de ácido clorídrico, durante 1 minuto, à , à temperatura ambiente, recorrendo a vibração ultrassónica num banho de água.<sup>[87]</sup>

## 3.3.6 Deposição Electroless

Para a deposição electroless, as soluções continham uma determinada concentração de ácido cloroáurico ou dicianoaurato de potássio, um determinado agente redutor, e diversos aditivos. A temperatura variou entre a temperatura ambiente e os 80 °C, e o tempo de imersão entre os 15 minutos e as 24 horas. Alguns ensaios foram realizados recorrendo a vibração ultrassónica num banho de água, à temperatura ambiente. Na

Tabela 3.1 encontram-se resumidas as condições de deposição.

Tabela 3.1: Resumo das condições de deposição utilizadas.

	PDMS	Funcio- naliza- ção	Seeding	Fonte de ouro	Agente redutor	Aditivos	t
1	1:10	-	Sim	4 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
2	1:10	-	Sim	10 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
3	1:10	-	Não	4 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
4	1:5	-	Não	4 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
5	1:5	-	Sim	4 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
6	1:5	-	Sim	4 mM HAuCl <sub>4</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% etanol	15 min
7	1:5	-	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub>	0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	0% etanol	15 min
8	1:5	-	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub>	0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	0,5% etanol	15 min
9	1:5	-	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub>	0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	1% etanol	15 min
10	1:5	-	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub>	0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	1% etanol	30 min
11	1:5	-	Sim	15 mM HAuCl <sub>4</sub>	5 M glucose	1 M KHCO <sub>3</sub>	24 h
12	1:5	-	Sim	7,5 mM KAu(CN) <sub>2</sub>	50 mM DMAB	35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M TEA* 4ppm Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1 h
13	1:5	APTES	Sim	7,5 mM KAu(CN) <sub>2</sub>	50 mM DMAB	35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M TEA* 4ppm Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1 h
14	1:5	APTES/ PDA	Sim	7,5 mM KAu(CN) <sub>2</sub>	50 mM DMAB	35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M TEA* 4ppm Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1 h
15	1:5	APTES	Sim	7,5 mM KAu(CN) <sub>2</sub>	50 mM DMAB	35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M TEA 4ppm Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1 h

<sup>1</sup> Após abertura de nova garrafa de peróxido

### 3.4 Técnicas de caracterização

#### 3.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma das técnicas mais utilizadas em eletroquímica para investigar mecanismos de reações, identificação de espécies presentes em solução e para análise semi quantitativa de cinéticas reacionais.<sup>[88],[89]</sup>

É uma técnica de varrimento linear de potencial, em que o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho varia a uma velocidade constante, entre dois valores fixos, Figura 3.4. Este potencial é aplicado em relação a um eléctrodo de referência. Ao atingir um valor de potencial pré-fixado pelo operador, o varrimento é feito no sentido inverso até ao valor de partida ou qualquer outro estabelecido, completando assim um ciclo. Cada ciclo de varrimento de potencial é constituído por um segmento anódico e um segmento catódico, desenvolvendo-se correntes eléctricas aos valores de potencial e com intensidades características de cada espécie eletroativa em solução, e sua concentração.<sup>[88],[90]</sup> Com efeito, dependendo do sistema em estudo, podem ocorrer processos redox, sendo o sistema percorrido por uma corrente eléctrica que se traduz no aparecimento de picos de corrente. A representação da corrente eléctrica em função do potencial do eléctrodo de trabalho designa-se voltamograma.<sup>[91]</sup>

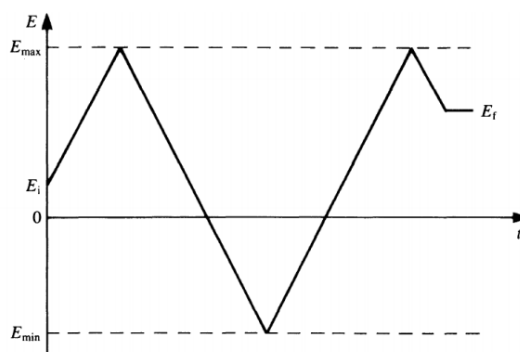


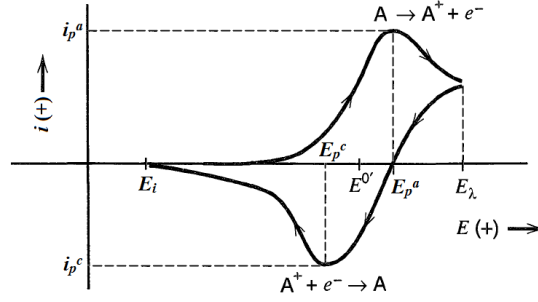
Figura 3.4: Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial  $E_i$ , o potencial final  $E_f$  e os potenciais máximo  $E_{max}$  e mínimo  $E_{min}$ .<sup>[89]</sup>

Considere-se uma solução contendo um par redox. Iniciando o varrimento de potencial, quando este atinge um valor ao qual uma das espécies sofre uma alteração do seu estado de oxidação, tem lugar o aparecimento de um pico de corrente. A corrente registada tem uma componente capacitiva, correspondente à carga da interface eléctrodo-solução, e também faradaica, proveniente dos processos de transferência eletrónica entre a superfície do eléctrodo e espécies em solução ou depositadas na sua superfície. A intensidade de corrente, dependendo da concentração da espécie à superfície do eléctrodo e do crescente valor de sobrepotencial, vai aumentando com o aumento do gradiente de concentração formado perto do eléctrodo de trabalho até que, devido à limitação da transferência de massa condicionada pela constante de difusão da espécie eletroativa, começa a diminuir originando um pico de corrente.<sup>[89]</sup>

Esta técnica permite determinar a reversibilidade de processos redox, podendo os sistemas ser reversíveis, quasi-reversíveis ou irreversíveis.

Caso o sistema seja reversível, Figura 3.5, são esperados dois picos de corrente com a mesma intensidade,  $i_p^a$  que corresponde ao processo anódico (oxidação) e  $i_p^c$  que corresponde ao processo catódico (redução), e que ocorrem aos respetivos potenciais de pico anódico,  $E_p^a$ , e catódico,  $E_p^c$ . O potencial formal,  $E^0$ , que qualifica a conversão redox em termos termodinâmicos, pode ser estimado pela média entre os dois potenciais de pico.<sup>[89]</sup>




 Figura 3.5: Voltamograma cíclico para um sistema reversível. <sup>[90]</sup>

Para que o sistema seja considerado reversível, deve cumprir os critérios de diagnóstico que foram estabelecidos para descrever a densidade de corrente de pico,  $I_p$  (A/cm<sup>2</sup>), tendo em conta a difusão de espécies para um eletrodo plano, traduzida pela Equação 3.1. <sup>[89]</sup>

$$I_p = -0,4463 n F c_0^\infty \left( \frac{n F D v}{R T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde  $n$  é o número de eletrões envolvidos,  $F$  a constante de Faraday (96485,33 C/mol),  $R$  a constante dos gases perfeitos (8,31 J/mol/K),  $T$  a temperatura (K),  $c_0^\infty$  a concentração da espécie (mol/cm<sup>3</sup>),  $D$  o coeficiente de difusão da espécie (cm<sup>2</sup>/s) e  $v$  a velocidade de varrimento de potencial (V/s).

Os critérios de reversibilidade são:

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} mV$  a 25 °C
- $|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} mV$  a 25 °C
- $\left| \frac{I_p^a}{I_p^c} \right| = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- $E_p$  independente de  $v$

O não cumprimento de um ou mais critérios implica que o sistema não é reversível. <sup>[89]</sup>

A definição do valor da área eletroativa é de elevado interesse e neste caso, foi calculada utilizando a carga associada à redução do óxido de ouro, pela integração do pico catódico, que é proporcional à área eletroativa real. Foi feita uma relação entre a carga do PDMS/Au, e a carga do eletrodo de ouro policristalino. O cálculo da carga elétrica  $Q$  foi feito pelo programa *Origin*.

A área geométrica do eletrodo de ouro é de 0,64 cm<sup>2</sup>. A área geométrica do PDMS/Au é dada pela multiplicação entre o seu comprimento (1 cm) pela altura submersa na solução (0,3 cm ou 0,2 cm), multiplicada por dois, à qual se soma ainda a área imersa na solução do perfil de espessura (1 mm). Tendo em conta que todo o PDMS está coberto pelo filme de ouro, a área geométrica do PDMS/Au é comparável à do eletrodo de ouro.

A Voltametria Cíclica foi utilizada para o estudo da atividade eletroquímica dos diferentes agentes usados neste trabalho e ainda na caracterização dos filmes de ouro depositados em PDMS.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados recorrendo a um potenciostato *Princeton Applied Research* modelo 273A e ao software respetivo, *PowerSuite*.

### 3.4.2 Goniometria de Ângulo de contato

Quando uma gota de um líquido é colocada na superfície de um sólido, pode ficar estática numa determinada área ou espalhar-se indefinidamente na superfície. <sup>[92]</sup> O ângulo de contato é definido como o ângulo formado pela interseção da interface líquido-sólido com a interface líquido-gás, dependendo a forma da gota e o ângulo formados da resultante das forças atuantes no sistema, traduzidas pelas três

tensões superficiais ( $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sg}$  e  $\gamma_{lg}$ ), como se pode verificar na Figura 3.6.<sup>[93]</sup> O ângulo de contato de uma gota líquida numa superfície sólida ideal é deste modo definido pelo equilíbrio mecânico da gota sobre a superfície das três tensões interfaciais como se mostra na equação de Young, Equação 3.2.<sup>[93],[94]</sup>

$$\vec{\gamma}_{LV} \cos \theta = \vec{\gamma}_{SV} - \vec{\gamma}_{SL} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

$\theta$  é o ângulo de contato e  $\vec{\gamma}_{LV}$ ,  $\vec{\gamma}_{SV}$  e  $\vec{\gamma}_{SL}$  representam as tensões líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido respetivamente.

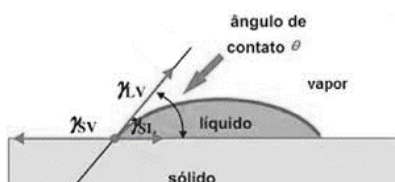


Figura 3.6: Ângulos de contato formados por gotas sésseis numa superfície sólida homogênea.<sup>[95]</sup>

Um ângulo de contato inferior a  $90^\circ$  indica que a superfície é hidrofílica, a gota espalha-se pela superfície. Um ângulo de contato superior a  $90^\circ$  indica que a superfície é hidrofóbica. Quanto menor o ângulo de contato, maior a hidrofiliabilidade, mais a gota fica espalhada pela superfície e quanto maior o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade, menor a área de contato entre a gota e a superfície.<sup>[93]</sup>

Neste trabalho foi utilizada a técnica de gota sésil, que consiste na avaliação do ângulo de contacto de uma gota depositada na superfície de um sólido, neste caso o PDMS, dando origem a um ângulo estático (sésil).

Esta técnica foi utilizada na caracterização do PDMS, e para verificar modificações na sua superfície.

Em termos experimentais, para a medição dos ângulos de contato foi utilizado o equipamento *KRÜS DSA30*, recorrendo a gotas sésseis de água de  $1\mu\text{L}$ , tendo sido efetuadas três medições em cada superfície.

### 3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada (ATR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR, é o método mais utilizado de espectroscopia de infravermelhos.<sup>[96]</sup>

O método convencional permite o estudo de todos os tipos de amostras, sejam sólidos, líquidos ou gases. No entanto, a preparação das mesmas pode apresentar algumas dificuldades. Assim, para ultrapassar estas desvantagens foi criado o método de *Attenuated total reflection* (ATR), sendo uma técnica mais fácil de usar, podendo também ser utilizada para todos os tipos de amostras.<sup>[97]</sup> O cristal utilizado em ATR deve ser transparente em infravermelhos, com elevado índice de refração e superfície polida. O feixe de radiação incide no cristal normalmente a um ângulo de  $45^\circ$  (em relação à superfície do cristal) sofrendo reflexões sucessivas dentro do cristal. Encontrando-se a amostra depositada na face do cristal, em cada reflexão alguma da radiação é absorvida pela amostra. Quando a radiação atinge o extremo do cristal oposto ao de incidência, propaga-se para o detetor, sendo gerado um espectro de infravermelhos, Figura 3.7.<sup>[97]</sup>

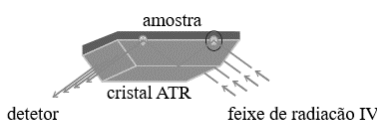


Figura 3.7: Princípio do ATR. Adaptada de <sup>[97]</sup>

Assim, este método permitiu caracterizar o PDMS, identificando a natureza dos grupos químicos presentes na sua superfície e ainda verificar o sucesso da sua funcionalização.

Para os ensaios de ATR foi utilizado o espectrofotômetro *Nicolet 6700 FT-IR* da *Thermo Electron Corporation*.

### 3.4.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A absorção de radiação ultravioleta e visível está associada à excitação de elétrons, de níveis inferiores de energia para níveis superiores.<sup>[98]</sup>

Os espectrômetros UV-Vis permitem medir a absorvância de radiação ultravioleta ou visível por parte de uma amostra, seja num único comprimento de onda ou num varrimento a vários comprimentos de onda. A região UV está entre os 190 e os 400 nm enquanto a região visível está entre os 400 e os 800 nm. Esta técnica pode ser utilizada quantitativa ou qualitativamente.<sup>[98]</sup>

A fonte de radiação (uma combinação de lâmpadas de tungsténio/halogéneo e deutério) fornece a radiação ultravioleta e visível, que incide num prisma que a separa nas suas diferentes frequências, sendo depois selecionada uma (radiação monocromática), que incidirá na célula contendo a amostra. A radiação a diferentes frequências pode ou não ser absorvida pela amostra, sendo a informação traduzida por um detetor, Figura 3.8. A absorvância é a medida da luz absorvida pela mesma.

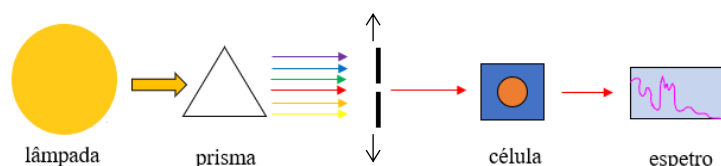


Figura 3.8: Funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis. Adaptada de <sup>[99]</sup>

Segundo a Lei de Lambert-Beer, Equação 3.3, a absorvância da amostra é proporcional à concentração da substância.<sup>[98]</sup>

$$A = \epsilon cl \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

$A$  corresponde à absorvância,  $l$  corresponde ao percurso ótico (dimensão da célula ou cuvete em cm),  $c$  corresponde à concentração da solução em mol/dm<sup>3</sup> e  $\epsilon$  corresponde ao coeficiente de extinção molar (constante para uma determinada substância a um determinado comprimento de onda, em dm<sup>3</sup>/mol/cm).<sup>[98]</sup>

Esta técnica foi utilizada para verificar a presença de nanopartículas de ouro na superfície do PDMS.

Foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Vis, UV-2600 *Shimadzu*.

### 3.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma ferramenta versátil e importante para conhecer a topografia de superfícies.<sup>[100]</sup>

Devido ao seu uso e grande aplicabilidade, o AFM tornou-se uma ferramenta cada vez mais importante no estudo da morfologia e na medição da rugosidade de superfícies.<sup>[100]</sup>

O AFM fornece um perfil a três dimensões da superfície, a uma escala nano/sub-micron, pela medição de forças entre uma ponta atômica afiada e a superfície, a distâncias muito curtas (0,2-10 nm). A ponta é suportada por um *cantilever* flexível, que mede a força entre a ponta e a amostra.<sup>[101],[102],[103]</sup> A ideia principal do AFM é que as forças atrativas ou repulsivas entre a ponta e a

amostra são convertidas numa inclinação ou deflexão do *cantilever*, que por sua vez está ligado a um material rígido e fixo, e assim dependendo da interação atrativa ou repulsiva, o *cantilever* deflete em direção à superfície ou em sentido contrário à mesma.<sup>[103]</sup> A amostra é movida e simultaneamente a ponta deteta a sua topografia. O movimento do *cantilever* é medido por um feixe laser, cuja luz refletida é detetada por um fotodíodo que permite determinar o movimento lateral e vertical da ponta, Figura 3.9.

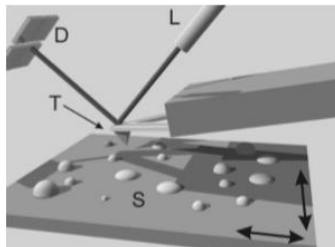


Figura 3.9: O substrato (S) é movido nas direções das setas. O movimento do terminal do *cantilever* (T) é detetado por um fotodíodo (D) através de um raio laser (L) refletido pela ponta.<sup>[104]</sup>

As pontas são normalmente feitas de silício ou nitreto de silício. Um fator importante na interação com a amostra é o formato ou geometria da ponta, que será determinante na forma da imagem obtida, Figura 3.10.

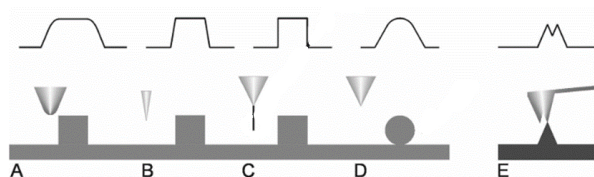


Figura 3.10: Geometria de pontas de AFM.

Uma maior resolução pode ser obtida utilizando pontas muito afiadas (com poucos nanómetros de raio), como se verifica pela diferença de imagem obtida com as pontas A e B, ou por um nanotubo de carbono (C). Não é possível medir a parte debaixo de um recorte circular devido às restrições do *cantilever* (D). Uma ponta contaminada ou com falhas (ponta dupla) pode dar origem a formas inexistentes (E).<sup>[104]</sup>

Quanto aos modos de operação, existem três modos principais de obtenção de imagem: o modo de contato, o modo intermitente (*tapping*), e o modo de não contato, Figura 3.11.<sup>[102],[103],[105]</sup>

No modo de contato, modo utilizado na primeira versão do AFM, a ponta está em contato constante com a amostra. A força entre a ponta e a amostra quando estão mais próximas, é repulsiva. Mantendo a deflexão do *cantilever* constante, a força entre a ponta e a amostra permanecerá constante, permitindo velocidades de varrimento rápidas.<sup>[102],[103]</sup> A desvantagem está relacionada com as amostras a serem utilizadas, que devem ser rígidas, devido ao risco de ocorrer deformação das mesmas.<sup>[104],[105]</sup> Assim, foi criado outro modo, o modo intermitente ou *tapping*. Neste modo, a ponta oscila a uma determinada frequência de ressonância e apenas tem contato com a superfície na parte inferior da sua oscilação. Mantendo constante a amplitude da oscilação, mantém-se constante a interação entre a ponta e a amostra em cada ponto, o que permite obter uma imagem topográfica.<sup>[102-104]</sup>

No modo de não contato, a ponta oscila acima da camada fluída adsorvida na superfície.<sup>[102],[103]</sup> A frequência de ressonância varia com o gradiente de força a que o *cantilever* é sujeito, que varia com a separação entre a ponta e a amostra, e consequentemente com a topografia da superfície. Quando a ponta se aproxima ou afasta da superfície devido a forças de longo alcance, é detetada uma variação na frequência de ressonância que permite uma medida indireta da topografia da superfície.

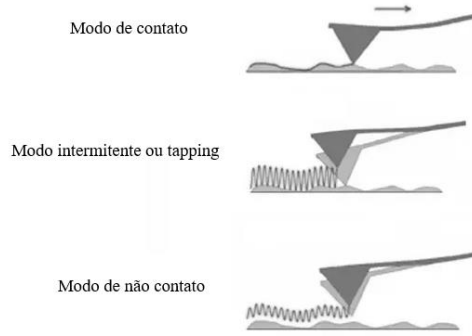


Figura 3.11: Modos de operação do AFM. Adaptada de [106].

Além da imagem topográfica, o AFM também permite medir a rugosidade da superfície. Esta determinação é difícil e tal como a obtenção da topografia, está dependente das características geométricas da ponta.<sup>[100]</sup>

A rugosidade quadrática média ( $R_q$  ou RMS) é um parâmetro importante na caracterização de superfícies. É uma função que utiliza os quadrados das medidas, dada pela Equação 3.4.<sup>[107]</sup>

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$R_q$  é a rugosidade média quadrática numa dada área,  $N$  é o número de pontos,  $Z_i$  é a altura no ponto  $i$  e  $\bar{Z}$  é a altura média da área em questão. Este cálculo é efetuado pelo software do AFM.

O AFM permitiu conhecer a topografia do PDMS, do PDMS funcionalizado, do PDMS após *seeding* de nanopartículas e do PDMS recoberto por um filme de ouro, permitindo avaliar quer o tamanho das partículas, quer a uniformidade do recobrimento, bem como a sua rugosidade.

Neste trabalho recorreu-se ao modo de *Peak Force Tapping*, do microscópio de força atômica Multimode 8 HR (Bruker) acoplado ao Nanoscope V, equipado com microscópio ótico (OMV) com objetiva 10x e acoplado a uma câmara de vídeo. Foram utilizadas pontas de silício ScanAssyst-air (Bruker), com uma constante de mola de ca. 0.4 N/m.

### 3.4.6 Medidas de Condutividade

O condutímetro de quatro pontas permite calcular a resistividade e condutividade de um material. É um método não destrutivo, ainda que a pressão exercida pelos elétrodos sobre a superfície da amostra possa danificar o material, caso seja excessivamente alta.<sup>[108]</sup>

Neste método quatro elétrodos estão dispostos linearmente. A corrente é injetada através de dois dos elétrodos e é medida a tensão sobre os outros dois. Normalmente os elétrodos das extremidades injetam corrente e os dois elétrodos internos medem a tensão, Figura 3.12.<sup>[109]</sup>

Caso as pontas estejam igualmente espaçadas ( $s = s_1 = s_2 = s_3$ ), a equação da resistividade do filme ( $R_s$ ) é dada pela Equação 3.5, sendo a condutividade ( $\sigma$ ) o seu inverso, Equação 3.6.<sup>[108]</sup>

$$R_s (\Omega cm) = \frac{4,532V}{I} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\sigma (S/cm) = \frac{1}{R_s} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde  $V$  e  $I$  são a tensão medida e a corrente injetada, respetivamente.

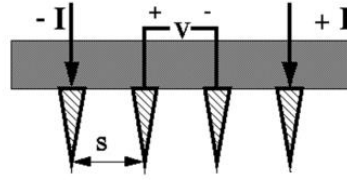


Figura 3.12: Esquema da técnica de 4 pontas. Adaptada de [110].

No caso dos depósitos de ouro efetuados neste trabalho, a condutividade está relacionada com a uniformidade dos filmes obtidos. Quanto mais extensa for a percolação dos núcleos metálicos crescidos sobre o PDMS, maior será a condutividade, e menor será resistência.<sup>[111]</sup> Poderá também estar relacionada com a espessura dos filmes, sendo que quanto mais espesso o filme, maior a condutividade, no caso de filmes condutores e uniformes.<sup>[112],[113]</sup>

Neste trabalho foi utilizado um multímetro (DT-830B, *Digital Multimeter*) acoplado a um condutímetro de 4 pontas fabricado pela *Jandel Engineering LTD Leighton Buzzard Bedfordshire*, para medir a condutividade das superfícies de PDMS recobertos por ouro.

### 3.4.7 Elipsometria

A Elipsometria é uma técnica ótica, não destrutiva, que mede a variação no estado de polarização da luz provocada pela reflexão numa superfície.<sup>[90],[114]</sup>

Nesta técnica, incide-se um feixe de luz colimado de comprimento de onda  $\lambda$ , com um dado estado de polarização a um certo ângulo de incidência ( $\phi_0$ ) no material em estudo, e verifica-se o efeito de alteração no seu estado de polarização.<sup>[115]</sup>

A radiação eletromagnética pode ser descrita pela propagação do seu campo elétrico e magnético. Dado que estes campos estão em fase entre si, pode descrever-se a propagação e reflexão da luz por qualquer um deles, sendo que normalmente se opta pela componente elétrica uma vez que tem maior amplitude. A polarização da luz pode ser conseguida quando se passam elementos óticos em frente ao feixe, de maneira a permitir que os campos sejam orientados segundo uma determinada direção.<sup>[116]</sup>

O vetor campo elétrico é composto por duas componentes ortogonais: uma componente paralela (p) e outra perpendicular (s) ao plano de incidência. Quando as componentes se encontram em fase, a radiação do feixe de luz fica linearmente polarizada. Se as componentes tiverem uma diferença de fase de  $90^\circ$ , a radiação do feixe é circularmente polarizada. Se por sua vez, a diferença de fases estiver entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , a radiação do feixe de luz está elipticamente polarizada.<sup>[116]</sup>

Quando existe uma interação de um feixe de luz linearmente polarizado com uma superfície, existe a alteração no estado de polarização da luz especularmente refletida. Assim, esta reflexão pode introduzir uma diferença de fase  $\Delta$  das componentes ortogonais do vetor campo elétrico e uma variação do seu ângulo azimutal  $\Psi$ , Figura 3.13.<sup>[116]</sup>

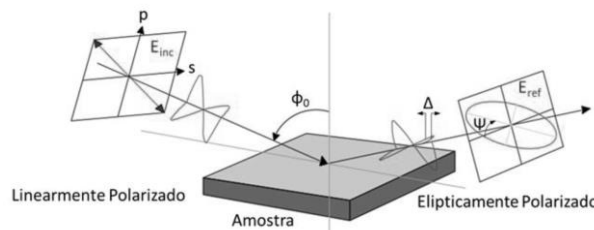


Figura 3.13: Reflexão de uma luz linearmente polarizada numa superfície. Adaptado de [116]

Os coeficientes de reflexão de Fresnel de ambas as componentes do vetor campo elétrico, são as razões entre as intensidades do feixe refletido e do feixe incidente, Equação 3.7 e Equação 3.8. Os

valores destes coeficientes resultam das propriedades óticas específicas de uma determinada superfície. Os parâmetros elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  correlacionam-se com os coeficientes de reflexão de Fresnel e, portanto, com as propriedades óticas do material – de acordo com a Equação 3.9.<sup>[116]</sup>

$$\hat{r}_p = \frac{\vec{E}_p^{ref}}{\vec{E}_p^{inc}} = \frac{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_1}{\hat{n}_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} \quad \text{Equação 3.7}$$

$$\hat{r}_s = \frac{\vec{E}_s^{ref}}{\vec{E}_s^{inc}} = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - \hat{n}_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + \hat{n}_1 \cos \varphi_1} \quad \text{Equação 3.8}$$

$$\rho(n_0, \hat{n}_1, \varphi_0, \lambda) = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Equação 3.9}$$

Em que  $\hat{r}_p$  e  $\hat{r}_s$  são os coeficientes de reflexão de Fresnel complexos paralelo (p) e perpendicular (s),  $\vec{E}_p^{ref}$  e  $\vec{E}_s^{ref}$  são as componentes paralela (p) e perpendicular (s) do vetor campo elétrico da luz refletida (ref),  $\vec{E}_p^{inc}$  e  $\vec{E}_s^{inc}$  são as componentes paralela (p) e perpendicular (s) do vetor campo elétrico da luz incidente (inc),  $n_0$  e  $\hat{n}_1$  são os índices de refração do meio ambiente (0) e do substrato (1),  $\varphi_0$  e  $\varphi_1$  são os ângulos de incidência (no meio 0) e de propagação da luz no material em estudo (meio 1) - sendo estes ângulos correlacionados pela Lei de Snell:  $\hat{n}_1 \sin \varphi_1 = n_0 \sin \varphi_0$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\Psi$  é o ângulo azimutal e  $\Delta$  é a diferença de fase.

No caso de um material homogêneo, a obtenção das propriedades óticas é simples pela resolução desta equação. Quando o coeficiente complexo de reflexão é dependente de um número maior de variáveis desconhecidas do que ângulos elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  medidos, as propriedades óticas não podem ser calculadas desta forma. Este problema pode ser ultrapassado utilizando outras técnicas para aumentar o número de parâmetros conhecidos ou, em filmes isotrópicos, por múltiplas medições variando o ângulo de incidência.

No caso de um modelo consistindo num filme homogêneo e isotrópico de parâmetros desconhecidos ( $n$ ,  $k$ ,  $d$ ) depositado sobre um substrato com índice de refração complexo conhecido, Figura 3.14, não é possível estimar as propriedades do filme com apenas uma medição elipsométrica.

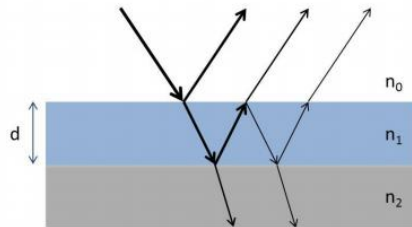


Figura 3.14: Reflexão e transmissão da luz polarizada num modelo de 3 fases isotrópicas: substrato ( $n_2$ ,  $k_2$ ), filme fino ( $n_1$ ,  $k_1$ ,  $d$ ) e ambiente ( $n_0$ ). Adaptado de <sup>[90]</sup>

A 632,8 nm, o índice de refração do ouro policristalino e o seu coeficiente de extinção são de 0,17 e 3,15, respetivamente.<sup>[117]</sup> Com o valor do comprimento de onda ( $\lambda$ ) e do coeficiente de extinção ( $k$ ), é possível determinar a profundidade de penetração do feixe luminoso,  $l$  - Equação 3.10.<sup>[118]</sup>

$$A = -\log T = \frac{4\pi k l}{2,3\lambda} \quad \text{Equação 3.10}$$

Neste caso, 1% de transmitância (correspondente a 99% de absorção da luz que penetra no metal) será conseguido a uma profundidade de 74 nm. Assim, por forma a avaliar as características óticas do ouro, e dado o seu elevado coeficiente de absorção e espessura que se espera acima de 74 nm (filme não transparente), considera-se como um meio semi-infinito. Esta aproximação, ao retirar a espessura do material da equação, viabiliza a determinação do índice de refração complexo a partir dos valores experimentais de  $\Psi$  e  $\Delta$ .

Os estudos elipsométricos foram realizados *ex-situ*, considerando o ar como meio 0, que possui um índice de refração unitário e, uma vez que não é absorvedor de luz, o coeficiente de extinção é nulo. Os ensaios foram efetuados num elipsómetro de analisador rotativo *Sentech Instruments GmbH SE400*, no qual o feixe de luz é gerado por um laser He-Ne com um comprimento de onda 632,8 nm. Efetuaram-se medidas elipsométricas para o PDMS recoberto por diferentes filmes de ouro a um ângulo de incidência de 70°, obtendo-se os respectivos valores de  $\psi$  e  $\Delta$  das amostras.

### 3.4.8 Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma técnica versátil e não destrutiva, que permite obter informações acerca da composição, estrutura, orientação cristalina bem como outros parâmetros, de uma amostra.

Os raios-X são radiação eletromagnética de elevada energia, situando-se entre a radiação dos raios- $\gamma$  e ultravioleta, no espectro eletromagnético.

Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra cristalina, os planos definidos pelos átomos da amostra funcionam como espelhos, fazendo com que o feixe seja difratado. Esta difração ocorre porque o espaçamento entre os planos atômicos é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X. A intensidade dos picos é determinada pela distribuição dos átomos na rede cristalina; a intensidade será tanto maior quanto mais preferencial for determinado arranjo cristalino.<sup>[119],[120]</sup>

Assim, o espectro de raios-X funciona como uma impressão digital do arranjo atômico num determinado material.<sup>[119]</sup>

A Lei de Bragg, Equação 3.11, estabelece as direções em que a difração ocorre. Esta lei relaciona o comprimento de onda do feixe ( $\lambda$ ), o ângulo de difração ( $\theta$ ) e a distância entre cada família de planos atômicos da rede cristalina ( $d$ ), Figura 3.15.<sup>[119]</sup>

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 3.11}$$

Onde  $n$  é qualquer número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.<sup>[119]</sup>

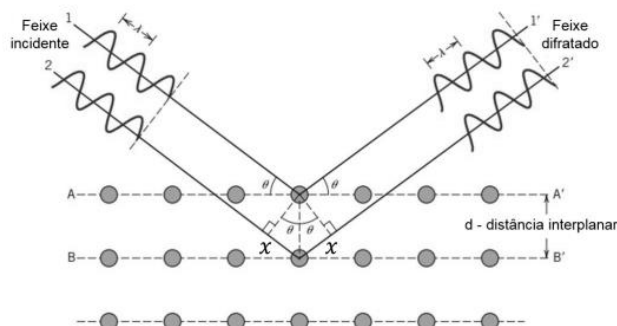


Figura 3.15: Representação da Lei de Bragg. Adaptada de <sup>[121]</sup>

Cada composto tem um conjunto único de espaçamentos interplanares, sendo possível a sua identificação por comparação com referências.<sup>[119]</sup>

Esta técnica foi utilizada para conhecer a estrutura cristalina do ouro depositado em PDMS.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos num difractor automático Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO ( $\theta/2\theta$ ), equipado com um detetor X'Celerator, com aquisição automática de dados através do software X'Pert Data Collector, versão 2.0b. Como radiação incidente utilizou-se a linha  $K\alpha$  de uma ampola de cobre, operando com uma corrente de 30 mA e uma tensão de 40 kV. Para o registo dos difratogramas, foi feito um varrimento contínuo dos ângulos de Bragg, para valores de  $2\theta$ , entre 20° e 85°, com um passo de 0,017° ( $2\theta$ ) e um tempo de aquisição de 20 segundos por passo.



## 4. Apresentação e Discussão de Resultados

### 4.1 Caracterização dos agentes redutores

Para ocorrer deposição electroless é necessária a presença de um agente redutor específico, que se oxide na presença de uma superfície catalítica. Fez-se um estudo de diversos agentes redutores normalmente utilizados em deposição electroless, de modo a avaliar a sua especificidade relativamente ao ouro.

O objetivo foi determinar a que potenciais o ouro e os agentes redutores se reduziam e oxidavam, respetivamente, num eléctrodo de ouro, e se existia a possibilidade de haver uma indesejável reação espontânea, não catalisada, utilizando um eléctrodo de GC (material não catalítico para qualquer deposição electroless).

Foram estudados os seguintes agentes redutores: hipofosfito de sódio, formaldeído, hidrazina, borohidreto de sódio, peróxido de hidrogénio, glucose e dimetilamino borano (DMAB).

Tendo em conta que o perclorato de lítio foi utilizado como eletrólito de suporte, foi primeiramente avaliado o comportamento de ambos os eléctrodos nesta solução. Foram também traçados voltamogramas na solução de ácido cloroáurico, Figura 4.1, com o intuito de registar o comportamento redox do ouro para, conjuntamente com a resposta eletroquímica dos agentes redutores, determinar o valor (expetável) do potencial misto quando ambos os compostos estão presentes no mesmo banho.

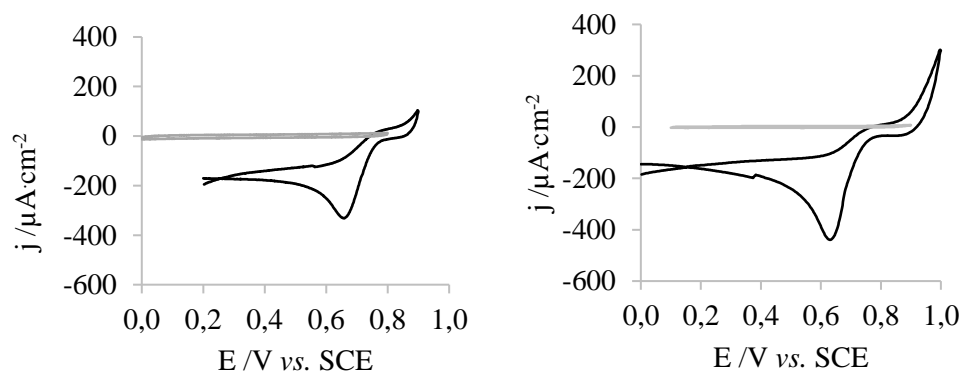


Figura 4.1: Voltamograma de um eléctrodo de GC (à esquerda) e de um eléctrodo de ouro (à direita) numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—) e resposta do mesmo eléctrodo na ausência de ácido cloroáurico (---).

Em ambos os voltamogramas verifica-se que a corrente registada na solução de ácido cloroáurico é apenas devida a este, e que o perclorato de lítio se revela um eletrólito de suporte adequado. Verifica-se ainda que a redução de ouro ocorre a um potencial de cerca de 0,7 V vs. SCE, independentemente da natureza do eléctrodo.

#### 4.1.1 Hipofosfito de sódio

A atividade redox do hipofosfito de sódio num eléctrodo de GC e num eléctrodo de ouro, bem como a junção do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, encontram-se representados na Figura 4.2.

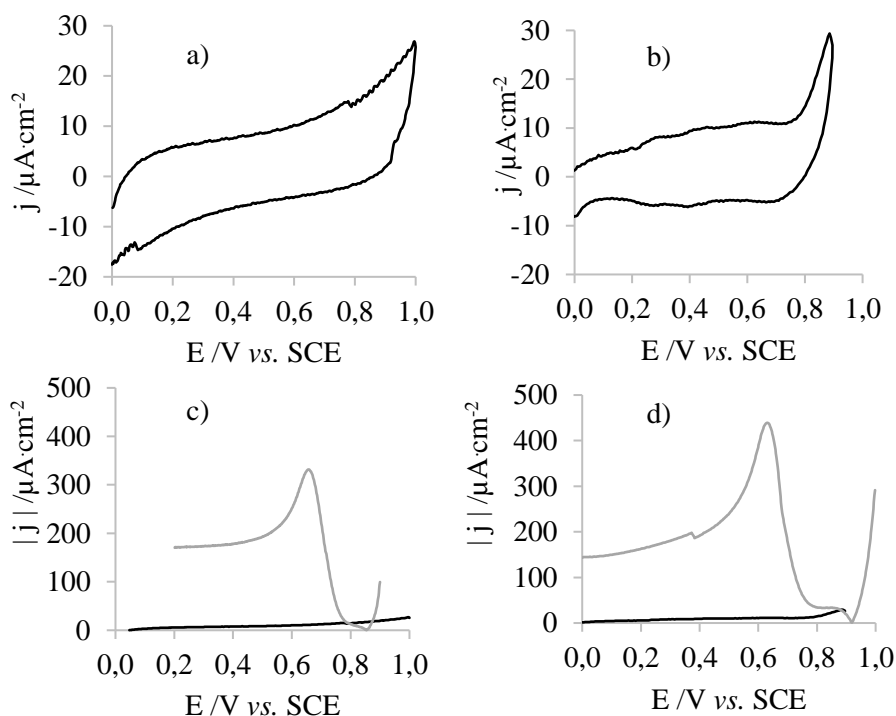


Figura 4.2: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,02 M de hipofosfito de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC, d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).

Verifica-se que a oxidação do hipofosfito de sódio ocorre a um potencial superior a 0,78 V vs. SCE, independentemente da natureza do eletrodo. O comportamento redox do hipofosfito de sódio é semelhante nos dois eletrodos, o que indica que não será um agente redutor específico para o ouro, uma vez que a sua oxidação não é catalisada na presença do mesmo.

Na Tabela 4.1 encontram-se reunidos os dados acerca do potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto.

Tabela 4.1: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do hipofosfito de sódio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
$\approx 0,88$	$\approx 26,94$	$\approx 0,78$	$\approx 14,44$

A densidade de corrente ao potencial misto é apenas ligeiramente superior no eletrodo de ouro, relativamente ao eletrodo de GC, corroborando que o hipofosfito de sódio não é de fato um agente redutor específico para o ouro, não sendo a sua oxidação catalisada por este metal, como verificado na literatura.<sup>[122]</sup>

#### 4.1.2 Formaldeído

No caso do formaldeído, a sua atividade redox num eletrodo de GC e num eletrodo de ouro, bem como a junção do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, encontram-se representados na Figura 4.3.

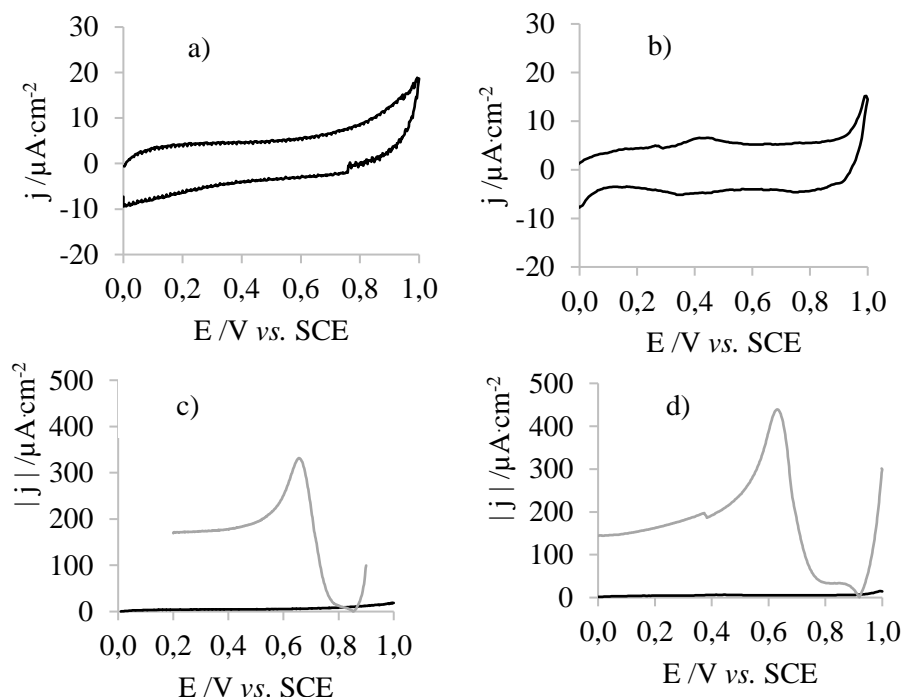


Figura 4.3: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,02 M de formaldeído e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC e d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).

Verifica-se que no caso do eletrodo de GC, a oxidação do formaldeído ocorre a um potencial superior a 0,9 V vs. SCE. No caso do eletrodo de ouro, observa-se uma onda pelos 0,4 V vs. SCE que corresponderá a um processo de oxidação, no entanto, no sentido inverso, pelo mesmo valor de potencial, verifica-se a correspondente onda de redução, podendo concluir-se que a oxidação do formaldeído ocorrerá a valores de potencial superiores a 0,9 V vs. SCE. Conclui-se que a oxidação do formaldeído não é catalisada pelo ouro, indicando que o formaldeído não é um agente redutor específico para este metal. Verifica-se ainda, pela Tabela 4.2, que a densidade de corrente ao potencial misto é superior no caso do eletrodo de GC, em relação ao eletrodo de ouro, evidenciando claramente que o formaldeído não é um agente redutor específico para o ouro. Devido à sua toxicidade este agente redutor não é utilizado frequentemente, no entanto o ouro poderá catalisar a sua oxidação, em meio básico, segundo um trabalho publicado.<sup>[123]</sup>

Tabela 4.2: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico do formaldeído e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\approx 0,91$	$\approx 4,15$	$\approx 0,83$	$\approx 7,24$

### 4.1.3 Hidrazina

A atividade redox da hidrazina em eletrodos de GC e ouro, foi também estudada, assim como a junção do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, que se encontram representados na Figura 4.4.

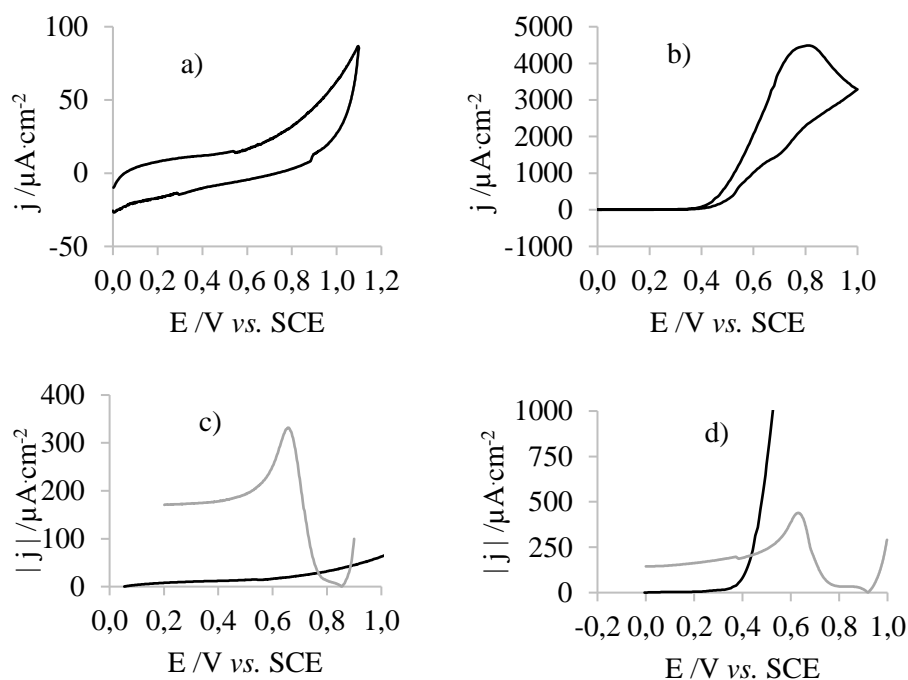


Figura 4.4: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,02 M de hidrazina e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC e d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (---).

No caso do eletrodo de GC, verifica-se o desenvolvimento de uma onda anódica a cerca de 0,6 V vs. SCE, possivelmente devida à oxidação da hidrazina sobre este eletrodo, que no entanto ocorre a uma velocidade significativamente menor que aquela verificada sobre o eletrodo de ouro, onde é possível observar um processo irreversível de oxidação da hidrazina a um potencial de pico de cerca de 0,8 V vs. SCE, com uma elevada densidade de corrente correspondente.

Na Tabela 4.3 estão presentes os dados acerca do potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto.

Tabela 4.3: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados da hidrazina e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\approx 0,44$	$\approx 208,45$	$\approx 0,77$	$\approx 25,24$

A densidade de corrente ao potencial misto no caso do eletrodo de GC é significativamente inferior em comparação com o eletrodo de ouro, o que sugere que a oxidação da hidrazina seja catalisada na presença deste metal. Este resultado está de acordo com a literatura.<sup>[124]</sup>

#### 4.1.4 Borohidreto de sódio

A atividade redox do borohidreto de sódio, num eletrodo de GC e num eletrodo de ouro, em conjunto com a junção do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, estão presentes na Figura 4.5.

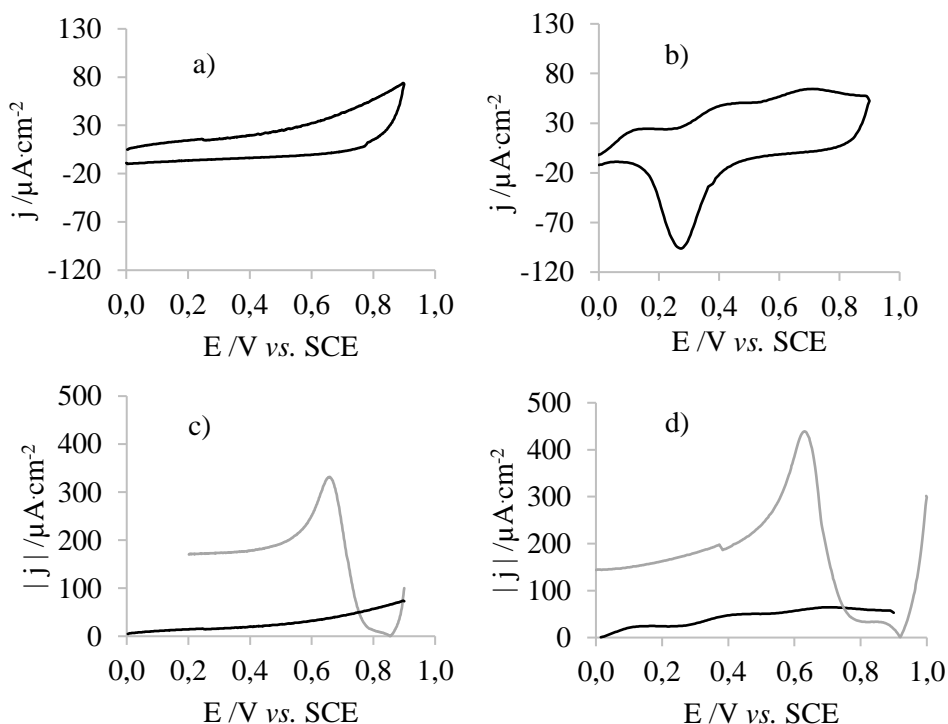


Figura 4.5: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,02 M de borohidreto de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC e d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).

A oxidação do borohidreto de sódio ocorre a um potencial superior a 0,6 V vs. SCE, no caso do eletrodo de GC. Quanto ao eletrodo de ouro, verificam-se três processos de oxidação a cerca de 0,1, 0,4 e 0,7 V vs. SCE e um processo de redução a cerca de 0,3 V vs. SCE. A densidade de corrente ao potencial misto no eletrodo de GC, Tabela 4.4, é ligeiramente inferior em relação ao eletrodo de ouro, o que indica que o borohidreto de sódio não é um agente redutor específico para o ouro, pois a sua oxidação não é catalisada por este. Estas observações estão de acordo com uma publicação<sup>[125]</sup>, no entanto outro trabalho verificou que o ouro deverá de fato catalisar a oxidação do borohidreto de sódio, em meio alcalino, havendo o aparecimento de um pico de oxidação do borohidreto de sódio no sentido catódico, que é característica da oxidação catalítica de espécies adsorvidas.<sup>[62]</sup>

Tabela 4.4: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do borohidreto de sódio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\approx 0,75$	$\approx 58,69$	$\approx 0,75$	$\approx 50,00$

#### 4.1.5 Peróxido de hidrogénio

No que diz respeito ao peróxido de hidrogénio, a sua atividade redox em eletrodos de GC e ouro, bem como o englobamento do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, encontram-se representados na Figura 4.6. Neste caso, os estudos foram feitos em soluções de peróxido de hidrogénio e etanol, uma vez que os banhos de deposição teriam esta composição.

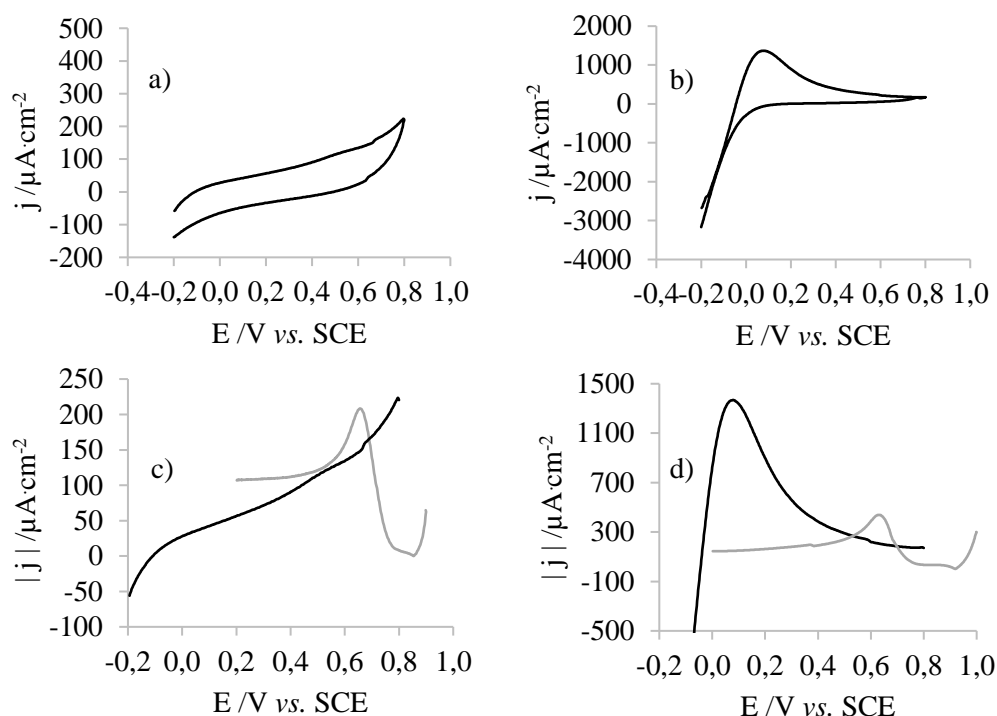


Figura 4.6: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 2% peróxido de hidrogénio, 2% etanol e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC e d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (---).

A oxidação do peróxido de hidrogénio ocorre a um potencial superior a 0,4 V vs. SCE, no caso do eletrodo de GC. No caso do eletrodo de ouro, verifica-se que o pico de oxidação irreversível do peróxido de hidrogénio ocorre a cerca de 0,08 V vs. SCE.

Na Tabela 4.5 encontram-se reunidos os dados acerca do potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto.

Tabela 4.5: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do peróxido de hidrogénio e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
$\approx 0,53$	$\approx 270,05$	$\approx 0,68$	$\approx 161,70$

A densidade de corrente ao potencial misto no eletrodo de GC é inferior em comparação com o eletrodo de ouro, o que sugere que a oxidação do peróxido de hidrogénio poderá ser catalisada pelo ouro, embora a diferença da cinética processual entre os dois eletrodos não seja muito significativa. Estes resultados estão de acordo com um trabalho realizado anteriormente.<sup>[77]</sup>

#### 4.1.6 Glucose

A atividade redox da glucose num eletrodo de GC e num eletrodo de ouro, em conjunto com o englobamento do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, encontram-se representados na Figura 4.7. Uma vez que o banho de deposição tem na sua composição glucose e hidrogenocarbonato de potássio, utilizou-se uma solução com estes componentes neste estudo.

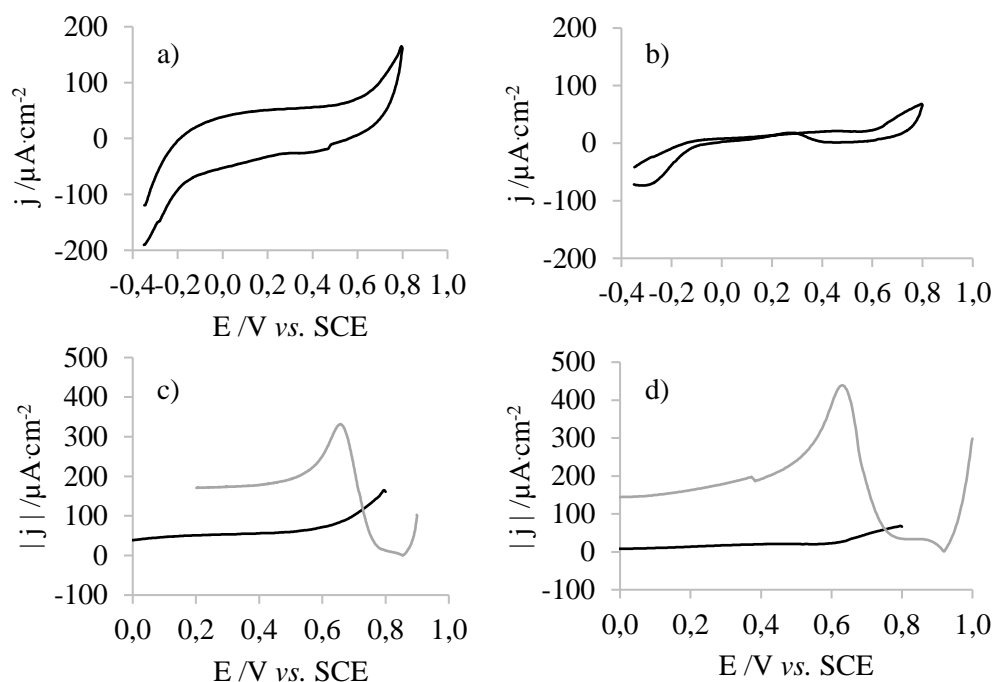


Figura 4.7: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,5 M glucose, 0,1 M de hidrogenocarbonato de potássio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento anódico do voltamograma de: c) um eletrodo de GC e d) um eletrodo de ouro, na mesma solução (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (---).

A oxidação da glucose ocorre a um potencial superior a 0,6 V vs. SCE, no eletrodo de GC. No eletrodo de ouro, verifica-se uma lomba pelos 0,4 V vs. SCE no sentido anódico que também se verifica no sentido inverso, sendo que a oxidação irreversível da glucose deverá ocorrer a um potencial superior a 0,6 V vs. SCE. A densidade de corrente ao potencial misto no eletrodo de GC é superior em relação ao eletrodo de ouro, Tabela 4.6, o que significa que a glucose não é um agente redutor específico para o ouro, a sua oxidação não é catalisada na presença deste metal. Os resultados estão de acordo com o reportado na literatura.<sup>[126]</sup>

Tabela 4.6: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados da glucose e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\approx 0,76$	$\approx 51,86$	$\approx 0,72$	$\approx 111,98$

#### 4.1.7 Dimetilamino borano (DMAB)

Por último, a atividade redox do DMAB foi igualmente estudada, em eletrodos de GC e de ouro, tal como o englobamento do seu comportamento redutor e da ação oxidante do ouro, encontrando-se os respetivos voltamogramas representados na Figura 4.8. Uma vez que o DMAB tem maior estabilidade em meio alcalino, como indicado no Capítulo 2, é utilizado em soluções com hidróxido de sódio.

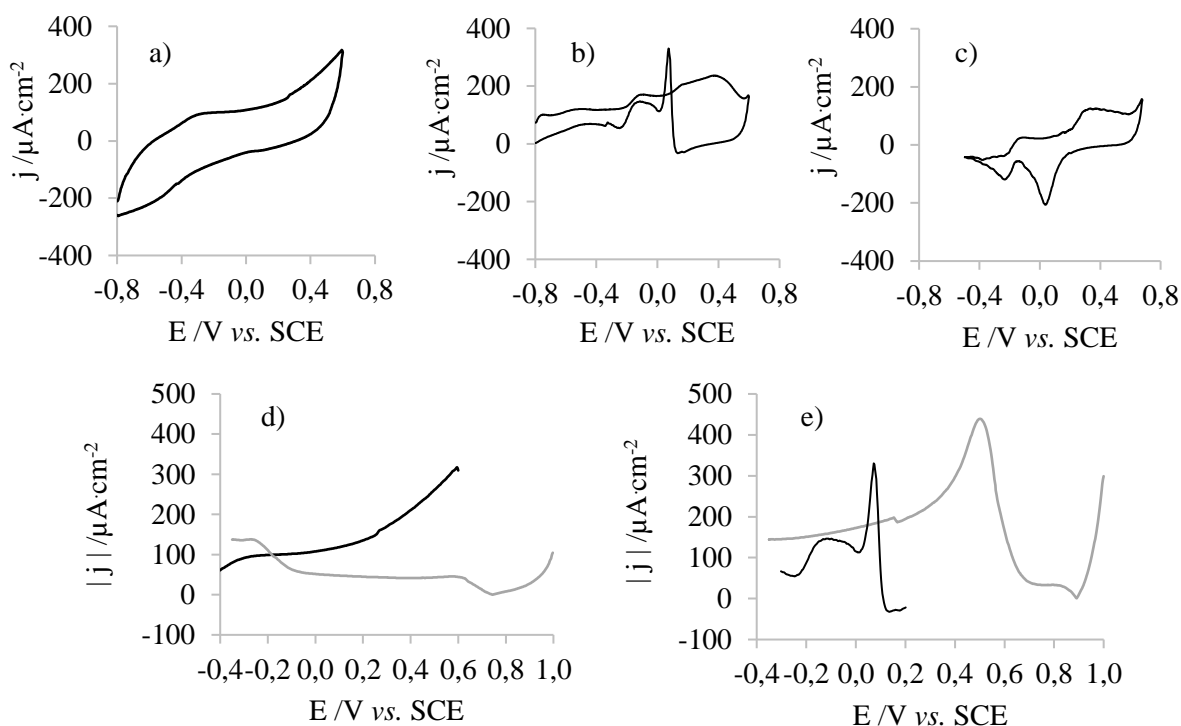


Figura 4.8: Voltamograma de: a) um eletrodo de GC, b) um eletrodo de ouro, numa solução 0,001 M DMAB, 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. c) voltamograma de um eletrodo de ouro numa solução 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio. Segmento: d) anódico do voltamograma de um eletrodo de GC, e) catódico do voltamograma de um eletrodo de ouro, numa solução 0,001 M DMAB, 0,4 M hidróxido de sódio e 0,1 M de perclorato de lítio (—) e segmento catódico do voltamograma do mesmo eletrodo numa solução 0,4 mM de ácido cloroáurico e 0,1 M de perclorato de lítio (—).

A oxidação do DMAB ocorre a um potencial superior a 0,2 V vs. SCE, no eletrodo de GC. No eletrodo de ouro verifica-se a existência de picos de oxidação no varrimento positivo de potencial a cerca de 0,1, 0,2 e 0,4 V vs. SCE sendo de realçar que no sentido catódico o DMAB adsorve à superfície do eletrodo de ouro, o que catalisa a sua oxidação<sup>[127]</sup> a cerca de 0,07 V vs. SCE. Assim, foi necessário identificar, com o auxílio do voltamograma do eletrodo de ouro numa solução de hidróxido de sódio, sem DMAB, os picos correspondentes ao ouro e ao DMAB. No voltamograma c), percebe-se que existe um desvio no sentido negativo do pico de oxidação e redução do ouro. Verifica-se ainda a ausência do pico de oxidação que será correspondente à oxidação do DMAB, após ser adsorvido à superfície do metal, a 0,07 V vs. SCE.

Na Tabela 4.7 encontram-se reunidos os dados acerca do potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto. É de notar que as curvas de redução do ouro foram obtidas a um pH distinto das curvas de oxidação do DMAB, o que pode significar algum erro nesta abordagem.

Tabela 4.7: Potencial misto e densidade de corrente ao potencial misto resultante dos comportamentos anódico e catódico isolados do DMAB e do ácido cloroáurico, respetivamente, em eletrodos de ouro e GC.

Eletrodo de ouro		Eletrodo de GC	
Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Potencial misto vs. SCE (V)	Densidade de corrente ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\approx 0,04$	$\approx 183,60$	$\approx -0,16$	$\approx 90,43$

A densidade de corrente ao potencial misto é superior no eletrodo de ouro em relação ao eletrodo de GC. Neste caso, já existiam indicações prévias acerca do caráter catalítico do ouro na oxidação do DMAB, Figura 4.8, sendo por isso confirmado que o DMAB é um agente redutor específico para a redução do ouro, viabilizando uma deposição electroless, como reportado na literatura.<sup>[62]</sup> Neste caso,



a teoria do potencial misto poderá não ser adequada, e a densidade de corrente da deposição electroless poderá ser na realidade correspondente ao máximo do pico de oxidação do DMAB.<sup>[82]</sup>

A teoria do potencial misto permite fazer uma abordagem inicial de modo a inferir sobre a magnitude da corrente de deposição e o potencial a que ocorre. No entanto esta teoria é limitada, pois apenas tem em conta os processos anódicos e catódicos do agente redutor e da fonte de metal, respetivamente, de forma independente, ignorando outras reações, ou mesmo interações, que possam ter lugar quando estes estão juntos no banho de deposição. Assim, este estudo apenas permite concluir sobre a especificidade dos agentes redutores para a deposição do ouro, e não retirar conclusões definitivas acerca dos valores precisos de potencial ou corrente a que esta ocorre.

O DMAB foi o único agente redutor a exibir características que o tornam sem dúvida um agente redutor específico para a redução do ouro, ainda que a hidrazina tenha dado algumas indicações que sugerem a viabilidade de uma deposição electroless. Ainda assim, decidiu-se utilizar também peróxido de hidrogénio e glucose, devido a trabalhos promissores que foram publicados e onde estes agentes redutores foram utilizados.<sup>[75],[76],[128],[129]</sup>

## 4.2 Caraterização do PDMS

Foram utilizadas duas proporções diferentes de agente de cura: monómero, sendo elas 1:10 e 1:5. A proporção 1:10 foi utilizada uma vez que é a proporção indicada pelo fabricante, sendo uma proporção otimizada, na qual se verifica que o monómero e o agente de cura reagem entre si quase na sua totalidade.<sup>[130]</sup> A proporção 1:5 foi utilizada de forma a aumentar o número de grupos Si-H que não reagem com o monómero, e que são capazes de reduzir o ouro.

A caraterização do PDMS foi feita recorrendo a técnicas distintas, como referido anteriormente. Na Figura 4.9 pode verificar-se que o PDMS é flexível, incolor e transparente na gama do visível, pelas fotografias e pelo espetro UV-Vis.

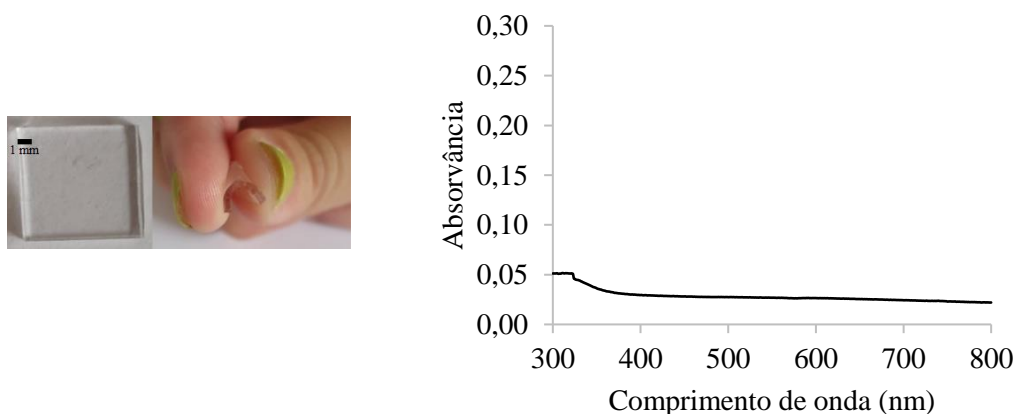


Figura 4.9: Fotografias do PDMS, demonstrando a sua transparência e flexibilidade (esquerda) e respetivo espetro UV-Vis (direita).

A caraterização da molhabilidade da superfície foi feita pela medição dos ângulos de contato de gotas de água sésseis, representados na Figura 4.10. Como seria de esperar, quer o PDMS 1:5 quer o PDMS 1:10, são hidrofóbicos, devido aos grupos  $\text{CH}_3$  que deverão estar presentes na sua superfície, não sendo a diferença entre os ângulos significativa.<sup>[24],[92],[94]</sup>

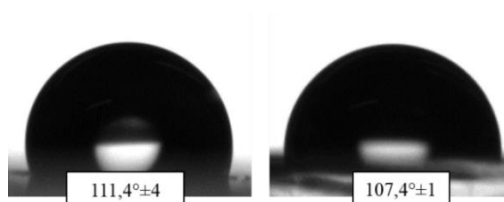


Figura 4.10: Registos fotográficos e respetivos ângulos de contacto de gotas de água sésseis (1 $\mu$ L) em PDMS 1:5 (esquerda) e PDMS 1:10 (direita). O valor de cada ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.

Para identificar os grupos químicos presentes na superfície do PDMS foi utilizado ATR-FTIR. Analisaram-se os espectros do PDMS 1:5 e do PDMS 1:10, para verificar se existem diferenças, Figura 4.11.

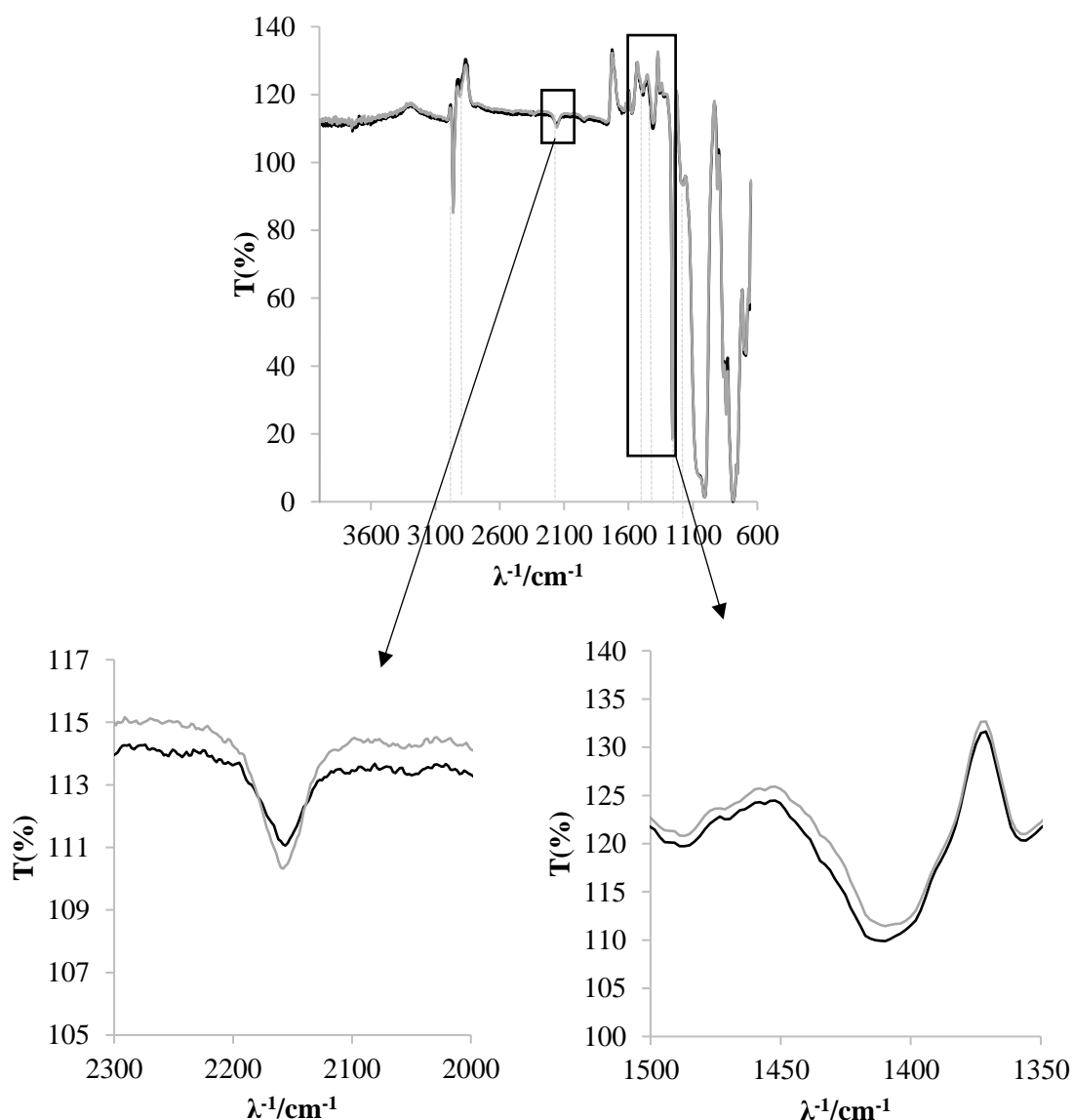


Figura 4.11: Espectros ATR-FTIR do PDMS 1:10 (—) e do PDMS 1:5 (---).

Em seguida, na Tabela 4.8, apresenta-se a identificação dos picos de maior relevância.

Tabela 4.8: Atribuição dos picos dos espectros de ATR-FTIR de PDMS 1:10 e PDMS 1:5

Frequência, $\text{cm}^{-1}$	Modo de vibração <sup>1</sup>	Dados literatura
2960	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ , $\text{SiCH}_3$	2961 <sup>[130]</sup> , 2962 <sup>[131],[132]</sup>
2902	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ , $\text{SiCH}_3$	2904 <sup>[130],[132]</sup> , 2913 <sup>[133]</sup>
2152	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-H})$	2080- 2280 <sup>[133]</sup> , 2160 <sup>[131]</sup> , 2156 <sup>[132]</sup>
1486	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1462 <sup>[131],[132]</sup>
1410	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1412 <sup>[131]</sup> , 1350- 1470 <sup>[134]</sup> , 1411 <sup>[132]</sup>
1257	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ , $\text{SiCH}_3$	1257 <sup>[130],[132]</sup> , 1258 <sup>[131]</sup>
1086	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	1054 <sup>[130]</sup> , 1059 <sup>[132]</sup> , 1079 <sup>[131]</sup>
1008	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	1010 <sup>[130],[132]</sup> , 1013 <sup>[131]</sup> , 1000-1130 <sup>[133]</sup>
782	$\delta_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ ou $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$	786 <sup>[130],[132]</sup> , 796 <sup>[131]</sup> , 760- 780 <sup>[133]</sup>

1-  $\nu_{\text{s}}$ - Vibrações de estiramento simétricas;  $\nu_{\text{as}}$ - Vibrações de estiramento antissimétricas;  $\delta_{\text{s}}$ - Vibrações de deformação angular simétricas;  $\delta_{\text{as}}$ - Vibrações de deformação angular antissimétricas.

Os picos observados estão de acordo com os dados encontrados na literatura, sendo verificadas as diferenças esperadas entre os espectros, uma vez que a proporção de monômero e agente de cura não é a mesma.

Uma das diferenças está relacionada com o pico correspondente ao grupo Si-H, a  $2152 \text{ cm}^{-1}$ . Estes grupos estão presentes no agente de cura, e a sua presença na superfície do PDMS é explicada pelo fato de a reação entre o monômero e o agente de cura não ser completa, restando sempre monômeros e agente de cura que não reagem entre si e ficam na superfície do polímero. Sendo que no PDMS 1:5 existe uma maior quantidade de agente de cura, seria de esperar que no espectro do PDMS 1:5, o pico correspondente ao Si-H tivesse maior intensidade em comparação com o mesmo no espectro do PDMS 1:10, o que se verifica.<sup>[135]</sup>

Outra diferença está relacionada com os grupos terminais vinil, pico a  $1486 \text{ cm}^{-1}$ , que estão presentes no monômero. Uma vez mais, a existência do pico correspondente a estes grupos implica que os monômeros não reagiram na sua totalidade com o agente de cura. Sendo que a proporção 1:5 é aquela que tem menor quantidade de monômero na reação, deverá também ter menor quantidade de monômero que não reagiu, esperando-se que a intensidade do pico correspondente seja por isso menor, o que de fato acontece.

Em termos de morfologia das superfícies, deverão ser idênticas, e por isso o PDMS 1:10 foi caracterizado por AFM, de forma a ser possível conhecer a topografia da superfície, ilustrada na Figura 4.12, para posterior comparação com as superfícies de PDMS modificado.

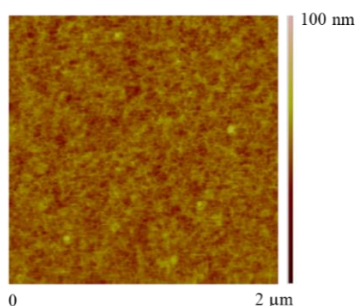


Figura 4.12: Imagem topográfica de AFM do PDMS 1:10.

Verifica-se que a superfície do PDMS é uniforme e apresenta um género de rendilhado, sendo o fator  $R_q$  de 4,98 nm, para uma imagem de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ .

## 4.2.1 Funcionalização do PDMS

Devido à fraca adesão de metais a interfaces poliméricas, tal como foi referido no Capítulo 2, e que será constatada mais à frente neste Capítulo, a funcionalização da superfície do polímero, neste caso o PDMS, poderá permitir um aumento da adesão do ouro.

As SAMs, estruturas moleculares muito organizadas, contendo grupos tiol ou amina têm sido muito exploradas na tentativa de melhorar a adesão entre metais e polímeros. Assim, foram escolhidos o APTES e o MPTMS, para funcionalizar a superfície do PDMS.

A PDA foi utilizada devido à sua capacidade de se fixar e recobrir diversas superfícies, aliada à capacidade dos grupos catecol na sua estrutura interagirem com iões metálicos.

Foi feita a caracterização do PDMS após o tratamento com plasma de oxigénio e após a funcionalização com APTES, MPTMS, ou PDA, para verificar e acompanhar as alterações no PDMS durante o processo.

### 4.2.1.1 Tratamento com plasma de oxigénio

De forma a permitir a modificação da superfície do PDMS pelas SAMs, é necessário ativar a mesma, substituindo os grupos  $\text{Si-CH}_3$  por grupos  $\text{Si-OH}$ , e para tal recorreu-se ao tratamento com plasma de oxigénio.

Um dos métodos utilizado para verificar se a substituição dos grupos teve lugar, foi a medição do ângulo de contato, cujo resultado está presente na Figura 4.13.



Figura 4.13: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água séssil ( $1 \mu\text{L}$ ) em PDMS após tratamento com plasma de oxigénio. O valor do ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.

Como seria suposto, o valor do ângulo de contato do PDMS que sofreu um tratamento de plasma de oxigénio diminuiu drasticamente, tendo a superfície passado de hidrofóbica a hidrofílica. Esta alteração na molhabilidade estará relacionada quer com a substituição dos grupos terminais  $\text{CH}_3$  por grupos terminais  $\text{OH}$ , quer com a reação das espécies de oxigénio com os grupos  $\text{Si-H}$ , que formam grupos  $\text{Si-O-Si}$  que, por sua vez, em contato com água se convertem espontaneamente em grupos  $\text{Si-OH}$ .<sup>[136],[137]</sup>

Para verificar as alterações na superfície do PDMS foi utilizado o modo ATR-FTIR, estando os resultados obtidos representados na Figura 4.14.

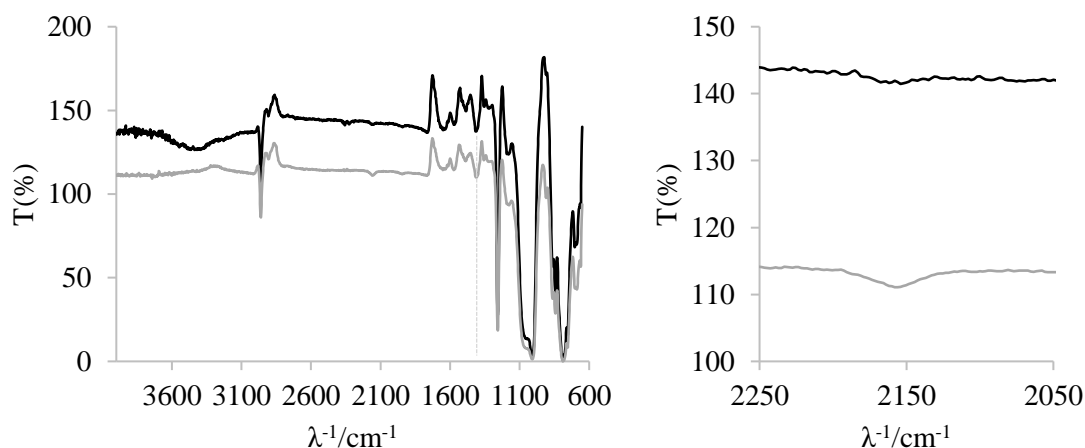


Figura 4.14: Espectro ATR-FTIR do PDMS (—) e do PDMS após tratamento com plasma de oxigénio (---) (esquerda) e aproximação da zona correspondente ao pico a 2152  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisando os espectros, verificam-se muitas semelhanças, no entanto, existem duas diferenças significativas. A mais evidente é o aparecimento de uma banda a cerca de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , que indica a presença de grupos OH na superfície, confirmando a substituição dos grupos Si-CH<sub>3</sub> por grupos Si-OH. A outra diferença reside no desaparecimento do pico correspondente ao Si-H, perto de 2152  $\text{cm}^{-1}$ , que poderá ser justificado pela formação de grupos Si-OH a partir dos grupos Si-H.<sup>[138]</sup> Como o pico correspondente aos grupos CH<sub>3</sub>, a cerca de 1410  $\text{cm}^{-1}$ , continua presente, a substituição dos grupos terminais CH<sub>3</sub> por grupos terminais OH, deverá ter sido apenas parcial.

Nota-se ainda o aparecimento de um pico em forma de duplete, a cerca de 2320 e 2360  $\text{cm}^{-1}$  que corresponderá a dióxido de carbono, devido a variações ligeiras dentro do equipamento, e que não tem relevância para este estudo.

#### 4.2.1.2 MPTMS

Pela utilização de SAMs de MPTMS, é esperado que o grupo Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> interaja com os grupos OH presentes na superfície do PDMS, enquanto o grupo tiol (SH) deverá interagir com o ouro, promovendo uma melhoria na adesão do metal ao polímero.

Após o tratamento com plasma de oxigénio, procedeu-se à funcionalização com MPTMS, descrita no Capítulo anterior, estando os resultados da caracterização presentes em seguida.

Relativamente ao ângulo de contato obtido após a funcionalização com plasma de oxigénio, verifica-se um aumento do mesmo, ilustrado na Figura 4.15, que estará relacionado com a ligação dos grupos OH ao MPTMS, que é menos hidrofílico. Ainda assim, verifica-se que o ângulo de contato diminuiu, relativamente ao PDMS não funcionalizado, sendo a superfície mais hidrofóbica, como seria de esperar após a funcionalização com MPTMS.<sup>[139]</sup>

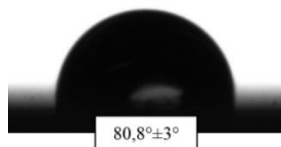


Figura 4.15: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água séssil (1  $\mu\text{L}$ ) em PDMS funcionalizado com MPTMS. O valor do ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.

Quanto às alterações na superfície do polímero, comparou-se o espectro ATR-FTIR do PDMS após o tratamento de plasma com o PDMS após a funcionalização com MPTMS, encontrando-se os mesmos presentes na Figura 4.16.

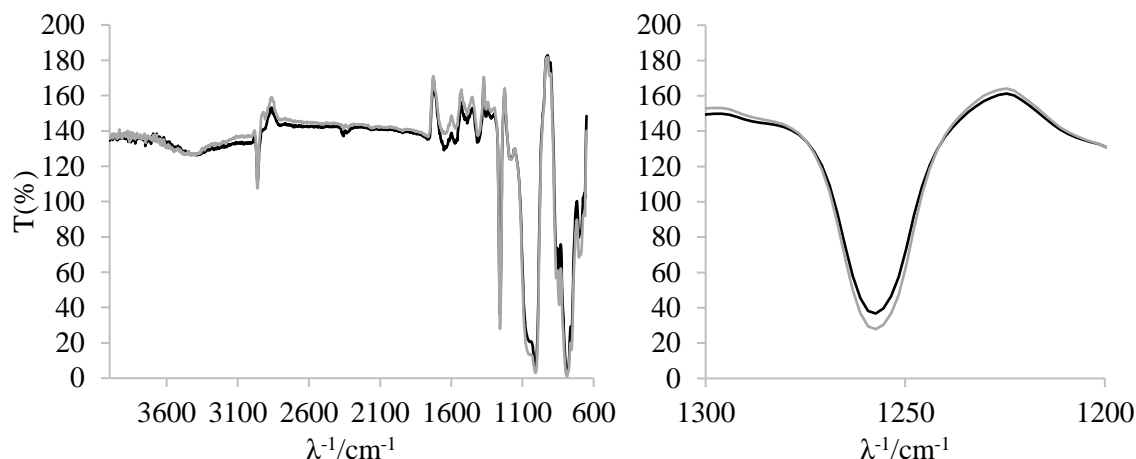


Figura 4.16: Espectro ATR-FTIR do PDMS após o tratamento de plasma de oxigênio (—) e do PDMS funcionalizado com MPTMS (---) (esquerda) e aproximação do pico a 1257  $\text{cm}^{-1}$  (direita).

É visível a diminuição da intensidade de alguns picos, como é o caso dos picos correspondentes ao grupo Si-CH<sub>3</sub>, pelos 1257  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica que estes grupos devem agora existir em menor número. Ainda assim, seria de esperar a existência do pico correspondente ao SH, a cerca de 2550  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[138]</sup> Conclui-se que a informação por esta técnica não é clara, não sendo confirmada a funcionalização do PDMS com MPTMS, uma vez que não se verifica o pico correspondente ao grupo SH, que confirmaria o sucesso da funcionalização.

Recorreu-se então ao AFM, de forma a comparar a topografia da superfície após a funcionalização com MPTMS, com a da superfície do PDMS sem tratamento, estando as imagens representadas na Figura 4.17.

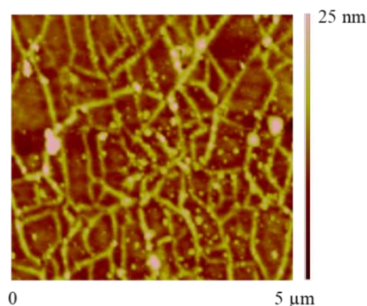


Figura 4.17: Imagem de AFM do PDMS funcionalizado com MPTMS.

Observando a imagem, e tendo em consideração a imagem obtida com a superfície do PDMS sem qualquer tratamento, presente na Figura 4.12, confirma-se que houve uma modificação na superfície, sendo visível a formação de estruturas que não estavam presentes no PDMS não funcionalizado. Esta modificação conduziu a um aumento da rugosidade da superfície que apresenta agora um valor de R<sub>q</sub> de 19,1 nm, para uma área de 5x5  $\mu\text{m}^2$ . Verifica-se que a deposição não ocorre em toda a superfície, o que poderá estar relacionado com a existência de locais mais ricos em grupos OH, que favorecem a imobilização dos grupos silanos do MPTMS (Capítulo 3, Figura 3.2).

#### 4.2.1.3 APTES

No caso da funcionalização com APTES, espera-se que o grupo Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> interaja com os grupos OH presentes na superfície do PDMS, enquanto o grupo terminal amina (NH<sub>2</sub>) deverá interagir posteriormente com o ouro, promovendo também uma melhoria na adesão do filme metálico ao PDMS. Em seguida apresentam-se os resultados da funcionalização pelos dois métodos utilizados.

No método A, o PDMS, após sofrer tratamento de plasma de oxigénio, foi lavado com etanol e seco em fluxo de azoto, sendo posteriormente imerso numa solução APTES: etanol durante 15 minutos, e lavado com água e etanol, após o qual foi seco numa estufa.

No caso do método B, o PDMS, após sofrer tratamento de plasma de oxigénio, foi sujeito a banho de ultrassons sequencial em acetona, etanol e água, sendo em seguida imerso numa solução APTES: etanol durante 30 minutos, e seco numa estufa.

De forma a avaliar o sucesso da funcionalização por cada método, começou-se por avaliar a molhabilidade da superfície, cujos ângulos de contato estão representados na Figura 4.18.

Verificou-se que os valores obtidos após ambas as funcionalizações com APTES são superiores ao obtido após o tratamento de plasma de oxigénio, sendo que no caso do método A, a superfície volta a ser hidrofóbica, tal como a superfície do PDMS sem qualquer tratamento. Não seria de esperar que após a funcionalização a superfície voltasse a ser hidrofóbica, deveria ser hidrofílica, tal como acontece na superfície funcionalizada pelo método B, uma vez que com a ligação ao APTES devem criados grupos amina na superfície, grupos esses que tendem a formar ligações de hidrogénio com moléculas de água, tornando assim a superfície hidrofílica. Assim sendo, põe-se em causa o sucesso da funcionalização pelo método A.

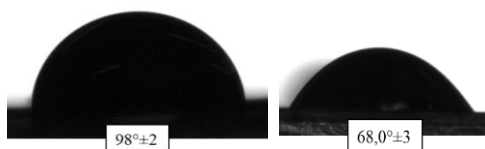


Figura 4.18: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água séssil (1 $\mu$ L) em PDMS funcionalizado com APTES pelo método A (esquerda) e pelo método B (direita). O valor dos ângulos apresentados corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.

O modo ATR-FTIR foi utilizado para concluir mais acerca do sucesso da funcionalização, estando o resultado obtido apresentado na Figura 4.19.

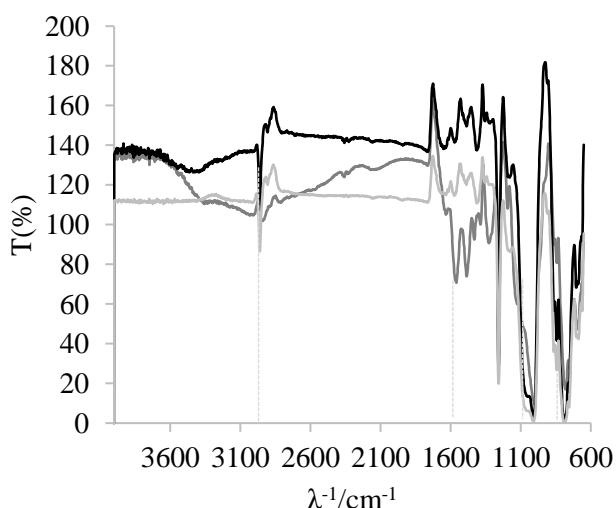


Figura 4.19: Espectro ATR-FTIR do PDMS após o tratamento de plasma de oxigénio (—), do PDMS funcionalizado com APTES pelo método A (---) e do PDMS funcionalizado com APTES pelo método B (·····).

Relativamente ao método A, observando o seu espectro e o espectro do PDMS após o tratamento de plasma, percebe-se que são idênticos, sendo a única diferença o desaparecimento da banda correspondente aos grupos OH, não se verificando no entanto o aparecimento do pico correspondente ao grupo amina, pelos 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , como seria de prever.<sup>[32]</sup> Este resultado, aliado à caracterização da molhabilidade da superfície leva à conclusão de que a funcionalização pelo método A não teve sucesso.

Em relação ao método B, a análise do seu espectro e do espectro do PDMS após o tratamento de plasma, permite identificar o aparecimento de novos picos, entre os 1500 e os 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que serão correspondentes ao grupo amina. Além disso, os picos a cerca de 1000 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  indicam a formação de ligações Si-O-Si, devido à reação de condensação entre as moléculas de APTES e a superfície do PDMS, ou moléculas de APTES adjacentes, conforme seja a orientação das moléculas no processo. É ainda visível o aparecimento de uma banda entre os 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  que será correspondente aos grupos etóxi, presentes na estrutura do APTES (ver Capítulo 2, Figura 2.5). De notar que dependendo da orientação da molécula de APTES no processo, diferentes picos surgem no espectro, sendo que se confirma que a funcionalização foi bem sucedida.<sup>[32]</sup>

Para obter a imagem topográfica da superfície do PDMS funcionalizado com APTES pelo método B, recorreu-se ao AFM, estando a mesma ilustrada na Figura 4.20.

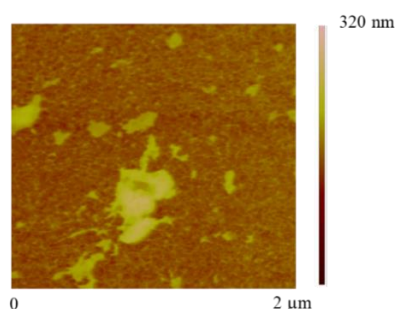


Figura 4.20: Imagem de AFM do PDMS funcionalizado com APTES.

Observando a imagem e comparando com a imagem topográfica do PDMS não funcionalizado, presente na Figura 4.12, confirma-se mais uma vez que houve uma modificação na superfície, sendo visível a formação de estruturas que não estavam presentes no PDMS não funcionalizado, sendo que a funcionalização não ocorreu uniformemente em toda a superfície do polímero, o que uma vez mais, poderá estar relacionado com a existência de locais mais ricos em grupos OH, que favorecem a imobilização dos grupos silanos do APTES (Capítulo 3, Figura 3.3). A superfície, apresenta um fator Rq de 18,7 nm para uma área de 2x2  $\mu\text{m}^2$ .

#### 4.2.1.4 Polidopamina (PDA)

A utilização de PDA prende-se com as suas propriedades adesivas e capacidade de fixação em diversas superfícies, aliadas à presença de grupos catecol na sua composição, que lhe conferem afinidade para iões metálicos, permitindo a sua redução e formação de nanopartículas. Assim, espera-se que neste caso, seja formado um filme de PDA à superfície do PDMS, que seja capaz de reduzir e fixar iões de ouro.

Para a funcionalização com PDA foram seguidas duas abordagens distintas, o método A, e o método B, descritos no Capítulo anterior. Em suma, no método A, a funcionalização é feita apenas com PDA, e sem recorrer a tratamento de plasma de oxigénio, enquanto no método B, a funcionalização é feita também sem recorrer a tratamento de plasma de oxigénio, mas existe uma funcionalização com APTES antes da funcionalização com PDA, com o objetivo de melhorar a ligação da última ao PDMS.

Após a funcionalização, é perceptível uma alteração de cor no substrato, que apresenta uma tonalidade mais escura, visível na Figura 4.21. Pela espectroscopia UV-Vis, cujos espectros se encontram presentes na mesma figura, foi possível concluir algumas diferenças na funcionalização pelas duas metodologias.



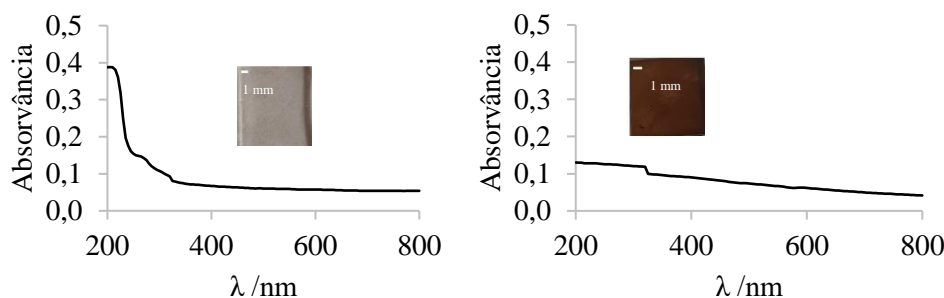


Figura 4.21: Espectros UV-Vis e fotografias do PDMS após funcionalização com PDA, método A (esquerda) e após funcionalização com APTES e posterior funcionalização com PDA, método B (direita).

No caso da funcionalização com PDA, segundo o método A, verifica-se a existência de bandas de absorção a cerca de 275 e 215 nm, que serão correspondentes à dopamina, e que por isso indicam que deverão existir moléculas de dopamina aprisionadas na PDA.<sup>[90]</sup> No que diz respeito à funcionalização com APTES e PDA, pelo método B, constata-se que os picos referidos anteriormente não se encontram presentes, indicando que toda a dopamina terá sido convertida em polidopamina, verificando-se a existência de uma banda larga por volta de 400 nm. As diferenças verificadas podem estar relacionadas com o fato de as moléculas de dopamina adsorverem à superfície do PDMS funcionalizado com APTES devido aos grupos  $\text{NH}_2$ , e polimerizarem formando PDA, enquanto no PDMS não funcionalizado, esta adsorção poderá ser mais fraca.<sup>[85]</sup>

Pela caracterização da molhabilidade da superfície, presente na Figura 4.22, verifica-se que existe uma diminuição do ângulo de contato, em relação ao PDMS não tratado, sendo a superfície hidrofílica. A hidrofiliçidade da superfície era expetável, devido à adição de grupos polares que permitem maior interação entre a superfície e a água.<sup>[140]</sup>

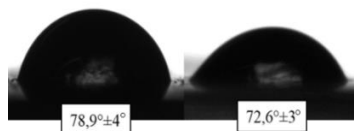


Figura 4.22: Registo fotográfico e respetivo ângulo de contato de gota de água séssil (1  $\mu\text{L}$ ) em PDMS funcionalizado com PDA (esquerda) e PDMS funcionalizado com APTES/PDA (direita). O valor de cada ângulo apresentado corresponde à média dos valores médios entre os ângulos esquerdo e direito de cada uma das três medições, e o respetivo desvio padrão associado.

Foi também utilizado ATR-FTIR para verificar as alterações na superfície do PDMS após a funcionalização com PDA, pelos dois métodos, encontrando-se os espectros representados na Figura 4.23.

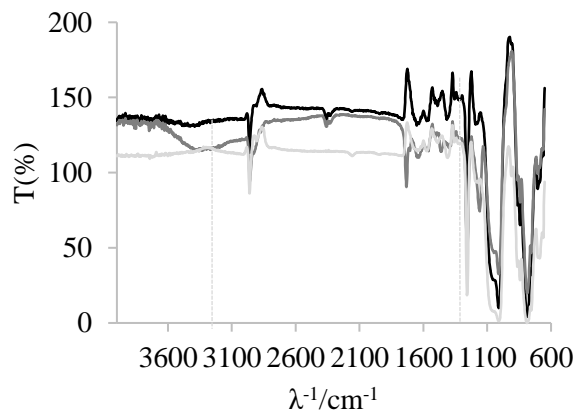


Figura 4.23: Espectro ATR-FTIR do PDMS não funcionalizado (—), do PDMS após funcionalização com PDA (—) e do PDMS após funcionalização com APTES/PDA (—).

A análise do espectro permite verificar a existência dos picos caraterísticos da PDA, a cerca de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=C no anel aromático, e entre os 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , a banda correspondente aos grupos NH e OH.<sup>[39]</sup> De notar que estes picos são mais evidentes no espectro do PDMS funcionalizado pelo método B, com APTES/PDA.

O PDMS funcionalizado pelos dois métodos foi ainda caraterizado por AFM, cujas imagens topográficas se encontram ilustradas na Figura 4.24.

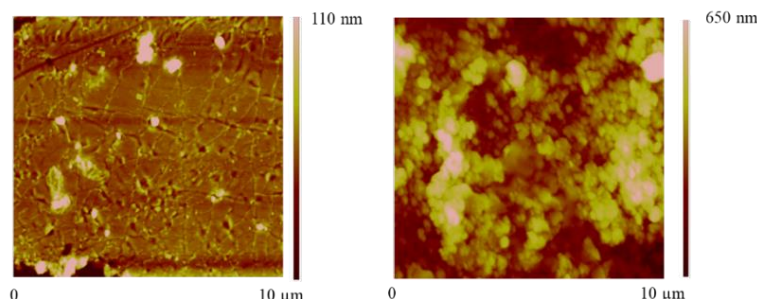


Figura 4.24: Imagens AFM do PDMS após funcionalização com PDA (esquerda) e do PDMS após funcionalização com APTES/PDA (direita).

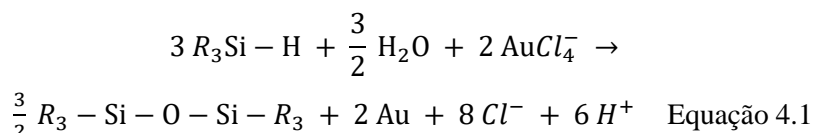
Observando a imagem, e tendo em consideração a imagem da superfície do PDMS sem qualquer tratamento, Figura 4.12, confirma-se que nos dois casos houve uma modificação na superfície, sendo visível a formação de estruturas globulares, concordantes com a formação de um polímero, que não estavam presentes no PDMS não funcionalizado.<sup>[141]</sup> É ainda de notar a diferença nos filmes de PDA formados, no caso do PDMS funcionalizado pelo método A, é visível um filme fino, que apresenta falhas na deposição, com um fator Rq de 17,8 nm para uma área de 10x10  $\mu\text{m}^2$ , enquanto no caso da modificação com APTES/PDA, pelo método B, são visíveis nanopartículas de diferentes tamanhos, que cobrem totalmente o PDMS, com um fator Rq de 120 nm para a mesma área. Conclui-se, assim, que a deposição do filme de polidopamina foi muito favorecida pela presença de grupos amina na interface.

### 4.3 Caraterização do *Seeding* de nanopartículas de ouro no PDMS

Como referido anteriormente, a formação *in situ* (*seeding*) de nanopartículas de ouro permite tornar o PDMS catalítico para a deposição electroless do mesmo metal. O processo de *seeding* de nanopartículas no PDMS foi descrito anteriormente, no Capítulo 3. Para as várias condições estudadas, foram feitas as respetivas caraterizações recorrendo à espectroscopia de UV-Vis e Microscopia de Força Atómica.

#### 4.3.1 *Seeding* de nanopartículas no PDMS




Encontra-se reportado na literatura que os grupos Si-H presentes no agente de cura e que não reagiram com o monómero, estando por isso presentes na superfície do PDMS após a reação de cura, permitem a redução do ouro segundo a Equação 4.1.<sup>[3]</sup>



A solução de ácido cloroáurico em água é suficiente para conduzir à formação de nanopartículas de ouro na superfície do PDMS sendo, no entanto, um processo demorado. A adição de etanol ou acetona a esta solução, acelera o processo, devido a uma maior permeabilidade do polímero para o etanol em relação à água, que permite acelerar a reação de redução.<sup>[142]</sup> Nenhum destes solventes leva a uma dilatação do PDMS.<sup>[132],[143],[144]</sup>

Na Tabela 4.9 estão enumeradas as condições de *seeding* de nanopartículas testadas e as respectivas fotografias.

Tabela 4.9: Condições de *seeding* de nanopartículas de ouro testadas, e respectivas fotografias dos resultados obtidos.

Amostra	[HAuCl <sub>4</sub> ]	Etanol/acetona	Tempo	Fotografia
1	15 mM	50 % acetona	2 horas	
2	15 mM	20 % etanol	1 hora	
3	15 mM	-	24 horas	

A formação de nanopartículas é facilmente detetada a olho nu uma vez que o PDMS é incolor, Figura 4.9, no entanto após o *seeding* apresenta uma tonalidade cor de rosa, característica das nanopartículas de ouro.<sup>[145]</sup> Verifica-se que a amostra 1 apresenta uma tonalidade rosa mais escura que a amostra 2. Verifica-se ainda que a amostra 3 apresenta uma tonalidade rosa e ligeiramente dourada, o que indica a formação de nanopartículas e de partículas com dimensões superiores, que provavelmente coalescem formando filmes em certas zonas da amostra. Apesar da tonalidade dourada, a amostra 3 não é condutora.

Por Espectroscopia UV-Vis, Figura 4.25, é possível caracterizar as nanopartículas, que apresentam uma banda de absorção correspondente ao plasmão de superfície, que consiste numa oscilação coordenada dos eletrões livres na banda de condução, que provocam alterações nas suas propriedades físicas e óticas.<sup>[146]</sup> Esta banda situa-se na região do visível, a cerca de 500-600 nm. Com o aumento de dimensão das nanopartículas existe um desvio da banda para comprimentos de onda superiores.<sup>[145]</sup>

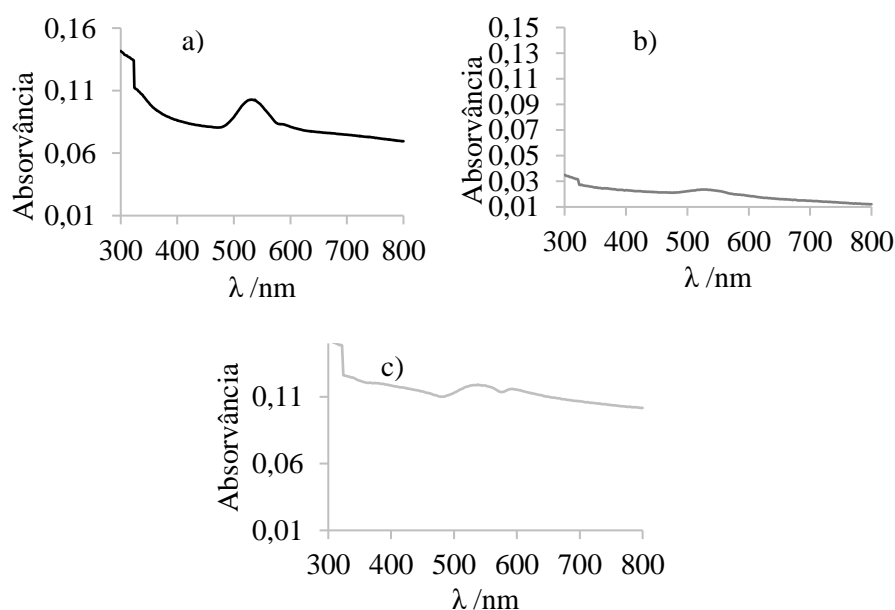


Figura 4.25: Espectros UV-Vis do PDMS após o *seeding* de nanopartículas de ouro, a) amostra 1, b) amostra 2, c) amostra 3.

Pela análise dos espectros, é possível verificar nas três amostras a existência da banda entre os 500 e os 600 nm, com o máximo de absorvância a 540 nm no caso da amostra 1, 536 nm no caso da amostra 2 e 542 nm, no caso da amostra 3. Verifica-se que a amostra 1 e a amostra 2 apresentam esta banda bem definida, enquanto na amostra 3 já não é tão distinta, possivelmente devido ao tom já dourado que esta amostra apresenta. Existe ainda outra banda mais pequena centrada a cerca de 608 nm, que poderá também explicar a formação de partículas maiores. Em relação ao tamanho de partículas, conclui-se que as nanopartículas da amostra 2 serão as de menor dimensão, enquanto as da amostra 3 por sua vez serão as de maior dimensão. Espera-se que o diâmetro médio destas partículas seja entre os 20 e os 100 nm.<sup>[146]</sup>

Através da análise por AFM, Figura 4.26 a Figura 4.28, poderemos corroborar as conclusões obtidas pela análise dos espectros de UV-Vis relativamente ao tamanho das partículas, e ainda fazer uma comparação da superfície modificada com a superfície do PDMS.

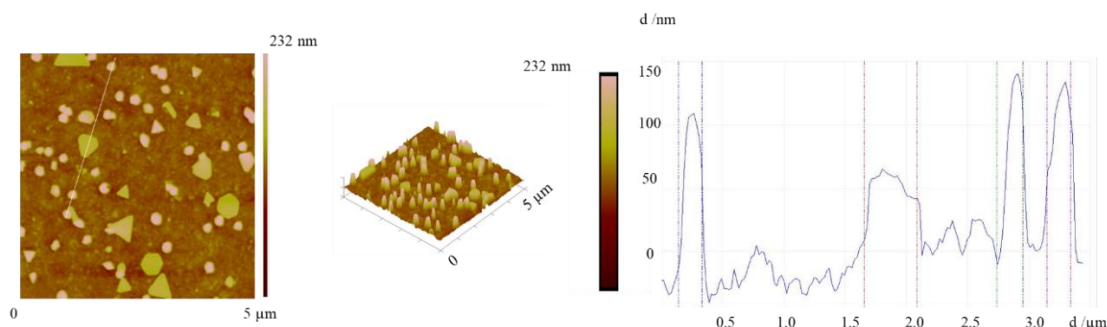


Figura 4.26: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 1.

Comparando a topografia da amostra 1 com a topografia da superfície do PDMS, Figura 4.12, verifica-se a existência de nano e micropartículas de ouro. Estas partículas têm dimensões muito variadas, que podem ir de cerca de 185 até mais de 432 nm sendo partículas consideravelmente grandes em relação ao pretendido, que seriam nanopartículas uniformemente pequenas, e homoganeamente distribuídas no PDMS.

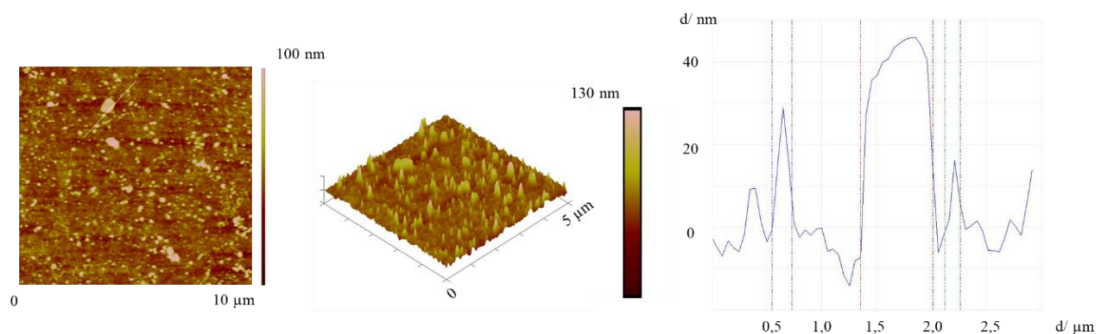


Figura 4.27: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 2.

No caso da amostra 2, observa-se a formação de nanopartículas de dimensão inferior, no seu geral, às da amostra 1, podendo estas ter dimensões entre cerca de 151 e 656 nm. Verifica-se que as partículas estão uniformemente distribuídas. Este foi o *seeding* escolhido para a maioria dos ensaios, uma vez que se obteve uma maior uniformidade no tamanho de partículas bem como na sua distribuição no PDMS.

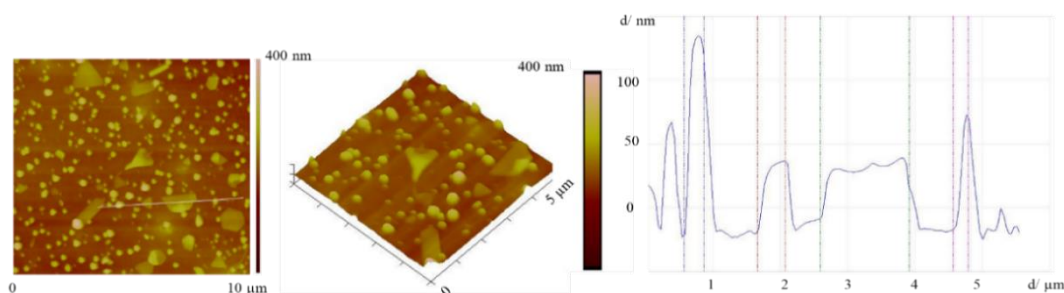


Figura 4.28: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas, da amostra 3.

Por último, na amostra 3, verifica-se que as nanopartículas apresentam uma distribuição de formas e tamanhos menos uniforme que as da amostra 2, apresentando dimensões entre cerca de 236 nm e 1  $\mu\text{m}$ , sendo maiores que as das amostras 1 e 2, como seria de esperar, o que poderá dever-se ao tempo de imersão do PDMS. O fato de o filme não ser condutor é justificado pela separação entre as partículas.

A análise das imagens de AFM comprova assim na generalidade que a amostra 2 tem partículas de dimensão inferior enquanto a amostra 3 tem partículas de maior dimensão. Em termos de rugosidade, a amostra 2 é a que apresenta menor rugosidade, com um fator  $R_q$  de 10,2 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), em comparação com a amostra 1 com um fator  $R_q$  de 33,7 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), e a amostra 3 com um fator  $R_q$  de 28,4 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). É normal que a rugosidade da amostra 3 seja menor do que a de 1, uma vez que já ocorreu alguma coalescência das cristalites de ouro mais pequenas. Relativamente à distribuição das nanopartículas, verifica-se que a amostra 2 apresenta partículas de dimensão inferior distribuídas uniformemente na superfície do PDMS, enquanto nas restantes esta distribuição é menos uniforme. Conclui-se então que o *seeding* mais adequado será o da amostra 2, utilizando 15 mM de ácido cloroáurico e 20% de etanol, durante 1 hora. Foi este o *seeding* utilizado, caso não especificado.

#### 4.3.2 *Seeding* de nanopartículas no PDMS funcionalizado

O PDMS foi funcionalizado com MPTMS, APTES e PDA, de forma a tentar melhorar a adesão do filme de ouro ao polímero, como já mencionado anteriormente. Após a funcionalização, continua ainda assim a ser necessário tornar o substrato catalítico, de forma a poder ser recoberto por deposição electroless. Deste modo, o *seeding* de nanopartículas de ouro nestes substratos modificados é um passo importante, tendo sido também estudado.

Quer o MPTMS, quer o APTES, são utilizados para imobilizar nanopartículas de ouro já formadas, não havendo informação acerca da sua capacidade de redução de iões metálicos.<sup>[147]</sup> Tentou-se imobilizar nanopartículas de ouro já sintetizadas, em PDMS funcionalizado quer com MPTMS, quer com APTES, no entanto os resultados obtidos não mostravam sinais de existir qualquer imobilização de nanopartículas de ouro no substrato.

Relativamente à funcionalização com PDA, devido aos grupos catecol, esta tem a capacidade de ser oxidada por iões metálicos, nomeadamente  $\text{Au}^{3+}$ , e de os reduzir formando partículas metálicas.<sup>[36]</sup>

Para o PDMS funcionalizado com MPTMS, APTES ou PDA optou-se por um *seeding* de maior duração, com maior concentração de ácido cloroáurico, uma vez que não existem evidências de que o MPTMS e o APTES consigam reduzir os iões metálicos, nem de qual a capacidade da PDA para o fazer. Assim, foi utilizada uma solução de 30 mM de ácido cloroáurico em água, durante 24h.

### 4.3.2.1 PDMS funcionalizado com MPTMS

Começando pelo PDMS funcionalizado com MPTMS, verificou-se que após o *seeding*, e contrariamente ao que se verificou com o PDMS não funcionalizado, o substrato não apresentou uma alteração na sua cor, não tendo adquirido uma tonalidade rosada, característica das nanopartículas de ouro. Por espectroscopia UV-Vis tentou verificar-se a existência da banda entre os 500-600 nm, estando o espectro bem como uma fotografia, presentes na Figura 4.29.

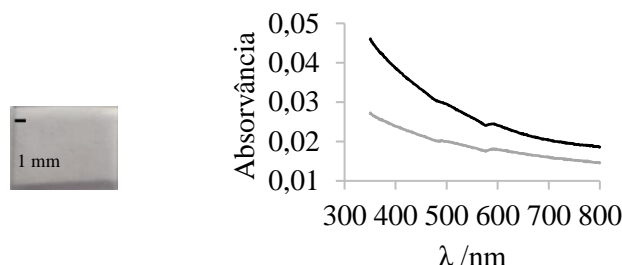


Figura 4.29: Fotografia do PDMS funcionalizado com MPTMS, após o *seeding* de nanopartículas (esquerda) e respetivo espectro UV-Vis (direita) do PDMS após funcionalização com MPTMS (—) e após posterior *seeding* de nanopartículas de ouro (---).

A análise do espectro permite perceber que a banda correspondente ao plasmão de superfície poderá estar presente, com um máximo de absorvância a cerca de 520 nm, indicando a presença das nanopartículas de ouro, no entanto, além de a banda não ser tão distinta como no caso do *seeding* de nanopartículas em PDMS não funcionalizado, também no PDMS funcionalizado com MPTMS aparece um género de banda na mesma zona, o que significa que a banda poderá não corresponder ao plasmão de superfície.

Para tentar perceber se de fato as nanopartículas de ouro estão efetivamente presentes, recorreu-se ao AFM, cujas imagens topográficas da superfície se encontram representadas na Figura 4.30.

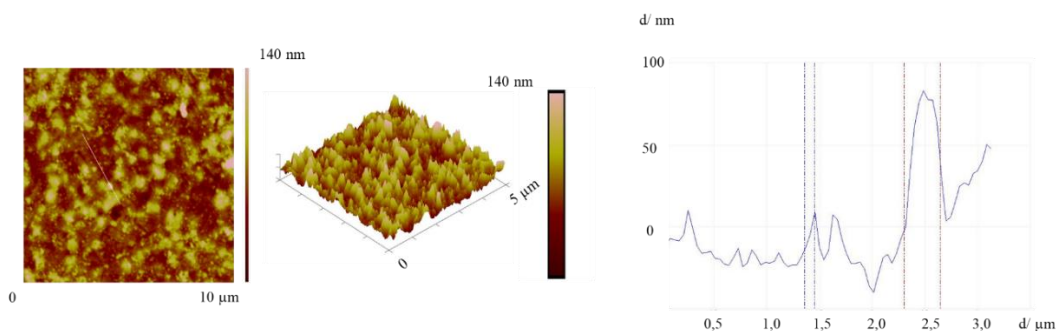


Figura 4.30: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com MPTMS, após o *seeding* de nanopartículas.

Observando a imagem, e comparando quer com a imagem topográfica do PDMS não funcionalizado, Figura 4.12, quer com a imagem topográfica do PDMS após a funcionalização com MPTMS, Figura 4.17, notam-se diferenças claras havendo a possibilidade de ter havido formação de nanopartículas de ouro entre o filme de MPTMS, com dimensões entre 86 e 340 nm, tendo a superfície um fator Rq de 20,1 nm.



#### 4.3.2.2 PDMS funcionalizado com APTES

No que diz respeito ao PDMS funcionalizado com APTES, pelo método B, verifica-se que, tal como acontecia no PDMS não funcionalizado após o *seeding* de nanopartículas, e como seria de esperar, apresenta uma tonalidade rosa, característica das nanopartículas de ouro. Confirmou-se a presença das mesmas recorrendo a espectroscopia UV-Vis, cujo espectro acompanhado de uma fotografia do PDMS, se encontram na Figura 4.31.

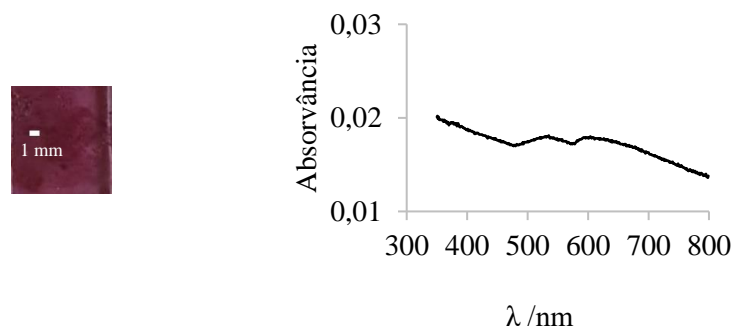


Figura 4.31: Fotografia do PDMS funcionalizado com APTES, após o *seeding* de nanopartículas (esquerda) e respetivo espectro UV-Vis (direita).

Analisando o espectro observa-se que a banda correspondente ao plasmão de superfície se encontra presente, com um máximo de absorvância a cerca de 535 nm, que indica a presença de nanopartículas de ouro, no entanto o espectro não tem a banda tão definida como observado anteriormente. Nota-se ainda a presença de outra banda mais pequena centrada a cerca de 596 nm, que poderá indicar a formação de partículas maiores.

Através de AFM analisou-se a superfície do PDMS funcionalizado com APTES, após o *seeding* de nanopartículas de ouro, de forma a comprovar a existência e analisar as nanopartículas de ouro na superfície, estando as imagens ilustradas na Figura 4.32.

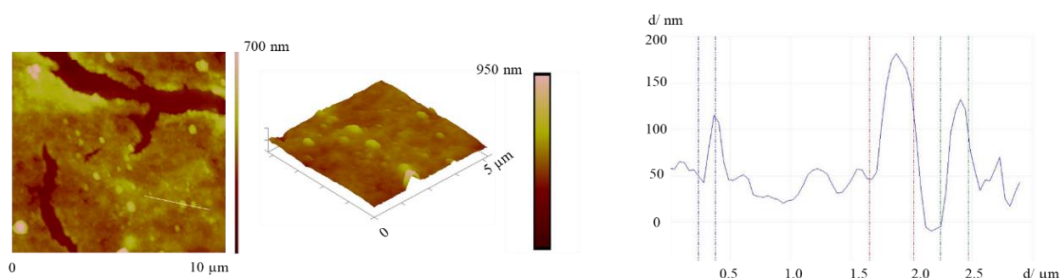


Figura 4.32: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com APTES, após o *seeding* de nanopartículas.

Comparando as imagens com as imagens topográficas do PDMS e do PDMS funcionalizado com APTES, Figura 4.12 e Figura 4.20, respetivamente, pode observar-se que existem de fato nanopartículas de ouro presentes na superfície, havendo a formação de filme em várias zonas, devido à coalescência de partículas, o que está de acordo com o espectro UV-Vis. O tamanho de partículas varia de cerca de 123 a 368 nm, e o fator  $R_q$  é de 55,4 nm.

Conclui-se assim que existem evidências de que o APTES terá capacidade de reduzir o ouro, havendo a formação de nanopartículas na superfície do PDMS.

#### 4.3.2.3 PDMS funcionalizado com polidopamina

Por fim, procedeu-se à caracterização do PDMS funcionalizado com PDA, pelos dois métodos, e após o *seeding* de nanopartículas de ouro.

Após o *seeding* de nanopartículas de ouro, verificou-se que quer o PDMS funcionalizado com PDA pelo método A, quer o PDMS funcionalizado com APTES/PDA, pelo método B, adquiriram uma tonalidade rosada, sendo que o primeiro apresenta uma tonalidade mais para o roxo enquanto o segundo apresenta tons dourados. Para verificar a existência da banda de plasmão de superfície recorreu-se à espectroscopia UV-Vis estando os espectros, assim como fotografias representados na Figura 4.33.

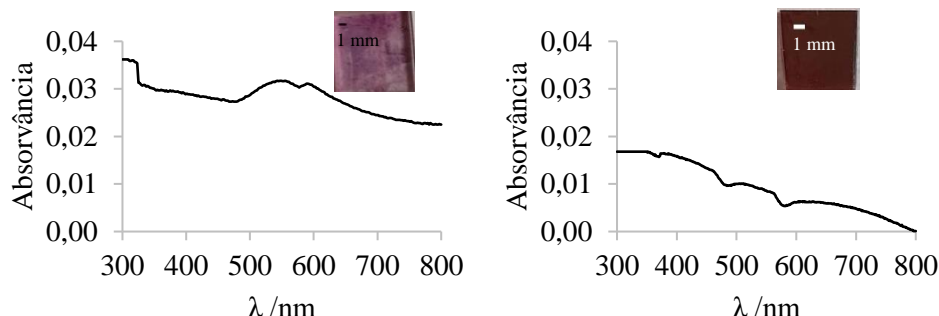


Figura 4.33: Fotografias do PDMS e espectro UV-Vis do PDMS funcionalizado com PDA pelo método A (esquerda) e pelo método B (direita), após o *seeding* de nanopartículas.

A análise dos espectros permite constatar, em ambos os casos, a presença da banda entre os 500-600 nm, que indica a presença de nanopartículas de ouro, com um máximo de absorvância de 545 nm no caso do PDMS funcionalizado pelo método A, e 527 nm, no caso do PDMS funcionalizado pelo método B. Contudo, a banda presente no espectro do PDMS funcionalizado pelo método B não é bem definida, o que indica a presença de partículas com uma dimensão elevada e a possibilidade de haver já coalescência entre elas.

De modo a ter conhecimento da topografia da superfície, os substratos foram ainda caracterizados por AFM, encontrando-se as imagens ilustradas nas Figura 4.34 e Figura 4.35.

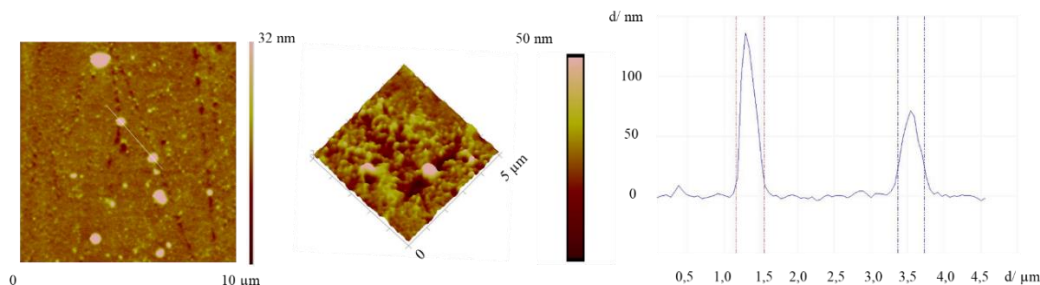


Figura 4.34: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com PDA pelo método A, após o *seeding* de nanopartículas.

Observando a imagem, e comparando com a imagem topográfica do PDMS após a funcionalização com PDA pelo método A, Figura 4.24, é possível notar que existiu formação de nanopartículas, existindo ainda assim zonas em que não ocorreu deposição, sendo que a maior parte das nanopartículas formadas terá pequenas dimensões, podendo no entanto variar entre 100 e 400 nm. A superfície tem um fator  $R_q$  de 10 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).



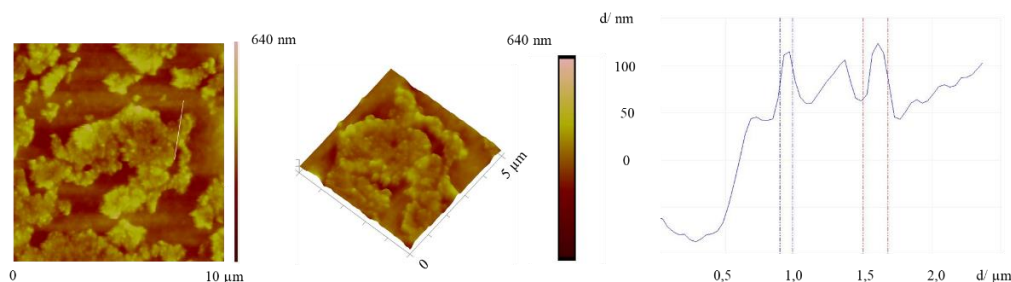


Figura 4.35: Imagem AFM, imagem AFM a 3 dimensões e secção que mostra a dimensão das partículas do PDMS funcionalizado com APTES/PDA pelo método B, após o *seeding* de nanopartículas.

Neste caso, também é possível notar a deposição de partículas de ouro e a sua junção para a formação de filmes, por comparação com a imagem topográfica do PDMS funcionalizado com APTES/PDA pelo método B, Figura 4.24. A deposição na superfície não é uniforme. A dimensão das partículas isoladas pode variar entre 100 e 200 nm, e o fator  $R_q$  é de 61,3 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). A redução da rugosidade da superfície corrobora a formação de estruturas 2D, através da proximidade entre as cristalites de Au formadas, com a consequente formação de filmes que cobrem uma parte da superfície do PDMS.

### 4.3.3 Seeding de Nanopartículas durante a reação de cura do PDMS

No caso do *seeding* durante a cura do PDMS, os grupos Si-H do agente de cura encontram-se totalmente disponíveis para a redução do ouro, uma vez que ainda não reagiram com o monómero. Assim, a reação é dada pela Equação 4.1, tal como acontece no *seeding* de nanopartículas no PDMS.

Foram utilizadas soluções de ácido cloroáurico com dois solventes diferentes, água e metanol. Utilizando uma solução aquosa, o PDMS ficou com muitas bolhas ocluídas na sua matriz. Utilizando a solução metanólica, conseguiu obter-se um *seeding* mais uniforme, não havendo oclusão de bolhas na matriz do mesmo. Quer a cura utilizando água como solvente, quer a cura utilizando metanol, originaram PDMS com tonalidade rosa, como seria de esperar.

As fotografias e espectros de absorvância UV-Vis da películas de PDMS obtidas com *seeding* integrado em solução aquosa de ácido cloroáurico e em solução metanólica do mesmo, estão representados na Figura 4.36.

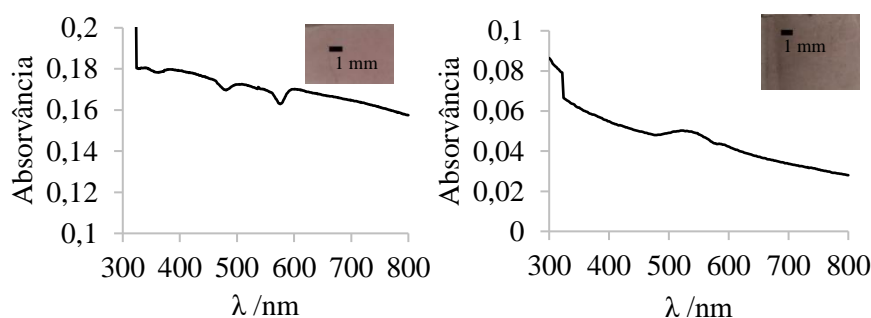


Figura 4.36: Espectros UV-Vis e fotografias do PDMS obtido com *seeding* integrado com solução aquosa (esquerda) e metanólica (direita) de ácido cloroáurico.

A análise dos espectros permite verificar a existência da banda correspondente ao plasmão de superfície, pelos 500-600 nm, sendo o máximo de absorvância de cerca de 522 nm no caso do *seeding* integrado com solução aquosa e de 528 nm no caso do *seeding* integrado com metanol. De notar que o espectro do *seeding* integrado com solução aquosa não apresenta uma banda tão definida como foi verificado no caso do *seeding* de nanopartículas feito após a reação de cura do PDMS.

Os substratos após o *seeding* de nanopartículas foram também caracterizados por AFM, cujas imagens estão representadas na Figura 4.37.

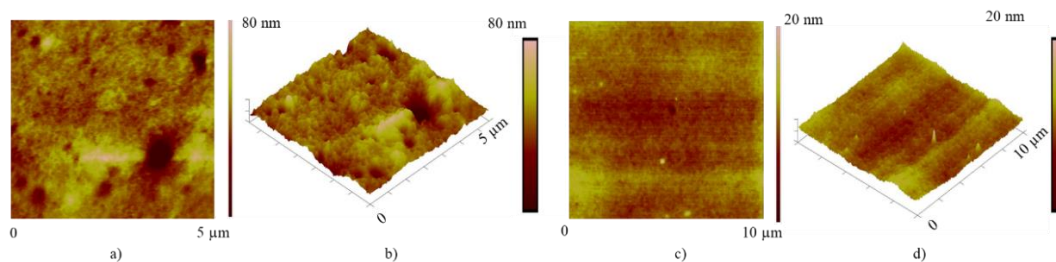


Figura 4.37: Imagens AFM e imagens a três dimensões do PDMS a), b) *seeding* integrado com água; c), d) *seeding* integrado com metanol.

Ao contrário do observado com o *seeding* por imersão do PDMS, não foi possível ter percepção das nanopartículas na superfície do substrato neste caso, tendo em conta a topografia da superfície do PDMS, Figura 4.12. Em termos de rugosidade, o PDMS com *seeding* de nanopartículas utilizando uma solução aquosa de ácido cloroáurico apresenta um fator Rq de 11,6 nm enquanto o PDMS com *seeding* de nanopartículas utilizando uma solução de ácido cloroáurico em metanol apresenta um fator Rq de 1,19 nm. Esta diferença de rugosidade estará relacionada com a formação de bolhas mencionada anteriormente, que tornam o PDMS cujo *seeding* integrado foi feito usando uma solução aquosa, mais rugoso.

#### 4.4 Metalização do PDMS

Em alternativa ao *seeding* de nanopartículas de ouro, que tem como objetivo tornar o substrato catalítico para a deposição electroless de ouro, pode ser feita uma ativação com paládio. Esta ativação tem um primeiro passo, de sensibilização, que consiste na imersão do substrato numa solução ácida de estanho, e é seguida pelo passo de ativação, em que o substrato é imerso numa solução ácida de paládio.

De modo a perceber as alterações na superfície do polímero após cada um dos passos, procedeu-se à sua caracterização por AFM, cujas imagens estão presentes na Figura 4.38.

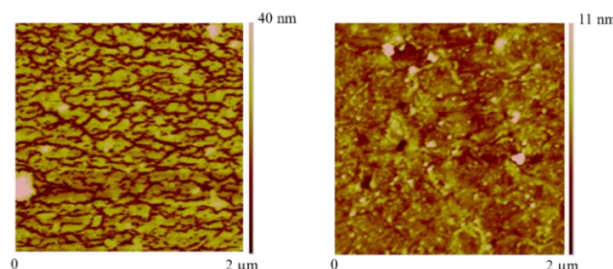


Figura 4.38: Imagens AFM após a sensibilização com 2,6 mM de  $\text{SnCl}_2$  em HCl (esquerda) seguida da ativação com 1 mM  $\text{PdCl}_2$  em HCl (direita).

Ambas as imagens são muito diferentes da imagem da superfície de PDMS sem tratamento, Figura 4.12, e são também muito diferentes entre si. Após a sensibilização com estanho é visível a formação de estruturas com algumas fissuras entre si, sendo o fator Rq de 15 nm. Após a ativação com paládio, as estruturas visíveis anteriormente já não são visíveis, havendo agora partículas distribuídas na superfície que apresenta um fator Rq de 8 nm ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ).

#### 4.5 Caracterização dos filmes de ouro depositados no PDMS

Para a deposição de filmes de ouro sobre o PDMS, recorreu-se a diferentes tipos de banho, tendo sido variada quer a fonte de iões metálicos, quer o agente redutor utilizado e os aditivos utilizados. A deposição foi feita em PDMS não funcionalizado, ou em PDMS cuja superfície foi modificada.

### 4.5.1 Peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio tem sido utilizado como agente redutor em soluções de deposição de ouro não cianetadas.<sup>[78],[129]</sup> Apesar de o estudo eletroquímico presente no início deste Capítulo mostrar que o peróxido de hidrogénio não é um agente redutor específico para a redução do ouro, e consequentemente a deposição que se verifique não seja electroless, foram feitos diversos ensaios utilizando este agente redutor.

A adição de etanol à solução de deposição provém de trabalhos anteriores, e justifica-se pelo fato de uma pequena adição de etanol aumentar a uniformidade do filme formado.<sup>[111],[132]</sup>

Partindo de um trabalho anterior, foram testadas algumas condições presentes no mesmo, sendo que o *seeding* de nanopartículas de ouro feito foi utilizando 15 mM  $\text{HAuCl}_4$  e 50% acetona durante 2 horas, e a deposição de ouro foi feita utilizando 4 mM  $\text{HAuCl}_4$ , 2% etanol e 2% peróxido de hidrogénio, durante 15 minutos, à temperatura ambiente.<sup>[132]</sup> A fotografia e uma imagem de microscópio ótico do filme formado estão ilustradas na Figura 4.39.

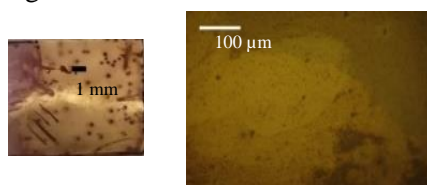


Figura 4.39: Fotografia e respetiva imagem de microscópio ótico do filme de ouro depositado.

Observando a fotografia, pode notar-se a presença de um filme dourado com pequenos pontos pretos no filme de ouro. Estes serão possivelmente devido à libertação de hidrogénio durante a deposição, que origina a formação de bolhas, que por sua vez serão responsáveis por estes pontos.

O valor de condutividade medido foi de 77,98 S/cm, um valor baixo e exetável tendo em conta que existindo os pontos, locais onde não existe deposição, fica impedida a percolação dos núcleos metálicos.

Não foi possível medir os parâmetros elipsométricos, possivelmente devido à fina espessura do filme.

Assim, concluiu-se que a solução poderia passar por realizar os ensaios de deposição recorrendo a um banho de ultrassons, de modo a rapidamente remover da superfície as bolhas de hidrogénio formadas, e permitir a obtenção de um depósito uniforme.

#### 4.5.1.1 Efeito da concentração de iões metálicos, da proporção do PDMS e do *seeding* de nanopartículas de ouro

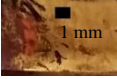
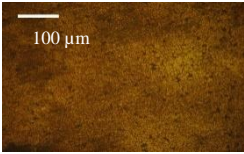

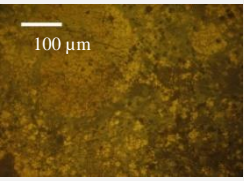

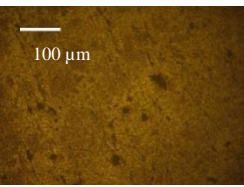

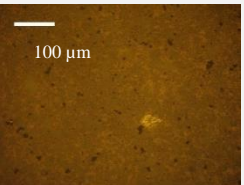
Realizou-se um primeiro ensaio igual ao anterior, mas desta vez feito em banho de ultrassons. Tentou ainda perceber-se o efeito do aumento da concentração de  $\text{HAuCl}_4$  nas caraterísticas do filme formado, e por isso a concentração foi aumentada, mantendo os restantes parâmetros.

Uma vez que a proporção de PDMS (1:10 ou 1:5, de agente de cura: monómero) pode ter influência nos filmes de ouro formados, devido à diferente quantidade de grupos Si-H na superfície, que como referido anteriormente têm capacidade de reduzir os iões de ouro, foi aqui estudada a deposição em PDMS preparado com diferentes proporções dos componentes reacionais.

Sendo o *seeding* de nanopartículas considerado necessário para a ativação da superfície, de forma a que seja catalítica para a deposição de ouro, foi ainda avaliada a possibilidade de ocorrer deposição de ouro sem este passo prévio.

Na Tabela 4.10 estão reunidas as condições de deposição de ouro, a identificação das respetivas amostras, bem como fotografias, imagens de microscopia ótica, medidas de condutividade e valores do índice de refração e coeficiente de extinção dos filmes conseguidos. Todos os ensaios de metalização foram realizados à temperatura ambiente, durante 15 minutos.

Tabela 4.10: Composição dos banhos e caracterização dos filmes obtidos para o estudo dos parâmetros concentração, *seeding* de nanopartículas e proporção de PDMS.

PDMS	<i>Seeding</i>	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:10 1	Sim	4 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ultrassons			552	0,49; 2,02
1:10 2	Sim	10 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ultrassons			77	-
1:10 3	Não	4 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ultrassons			223	0,52; 3,01
1:5 4	Não	4 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ultrassons			520	0,55; 2,67

Olhando para a amostra 1, é perceptível que realizar a deposição em banho de ultrassons permite eliminar os pontos pretos que se viam anteriormente, e por isso foi utilizada em todos os ensaios utilizando peróxido de hidrogénio como agente redutor. Em relação à condutividade do filme, obteve-se um valor muito superior em comparação com o anterior, que indica uma maior percolação dos núcleos metálicos, o que faz sentido uma vez que os pontos pretos foram eliminados, havendo uma deposição de ouro mais uniforme. Através dos parâmetros elipsométricos, obteve-se o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme de ouro. Os valores esperados para um filme de ouro, a 632,8 nm, são de 0,17 para o índice de refração e de 3,15.<sup>[117],[148]</sup> Os valores obtidos (0,49 e 2,02) estão muito próximos dos esperados para filmes nano estruturados semitransparentes, que são de 0,39 para o índice de refração e 2,14 para o coeficiente de extinção.<sup>[148]</sup>

No que diz respeito ao aumento de concentração de HAuCl<sub>4</sub>, na amostra 2, é possível perceber, quer pela fotografia, quer pela imagem do microscópio ótico, que o filme não é uniforme. O valor de condutividade é inferior ao medido nas condições anteriores, confirmando a menor uniformidade do filme formado com menor concentração de ácido cloroáurico. Não foi possível medir os parâmetros elipsométricos, possivelmente pela fina espessura do filme formado. Conclui-se assim que o aumento da concentração não melhora as propriedades do filme de ouro depositado.

Quanto à influência do *seeding* de nanopartículas de ouro, amostra 3, nota-se que o filme formado sem este passo, em comparação com o da amostra 1, nas mesmas condições, mas com *seeding* prévio à deposição, é mais fino, o que é corroborado pelo baixo valor de condutividade. O valor calculado para



o índice de refração (0,52) encontra-se próximo do esperado para um filme nano estruturado semitransparente, enquanto o valor do coeficiente de extinção (3,01) se encontra próximo do valor esperado para um filme de ouro, o que não seria expetável. Conclui-se que o *seeding* de nanopartículas é um passo importante, no entanto, uma vez que a deposição ocorre sem a ativação do substrato, confirmam-se os indícios dados pelo estudo eletroquímico do peróxido de hidrogénio, que davam conta de que não seria um agente redutor específico para o ouro, sendo por isso a deposição de ouro uma deposição não seletiva, que acontece em qualquer superfície em contato com o banho.

Com base na capacidade dos grupos Si-H na superfície do PDMS de reduzir o ouro, aumentou-se a quantidade desses grupos sintetizando PDMS numa proporção 1:5, e realizou-se a deposição também sem *seeding* de nanopartículas feito previamente, amostra 4. Verifica-se que o filme aparenta ser uniforme, ainda que a imagem de microscópio mostre alguns pequenos pontos em que não ocorreu deposição. O valor de condutividade é inferior ao obtido quando é feito *seeding* de nanopartículas previamente, o que indica uma vez mais que este passo deverá ser importante na espessura e uniformidade do filme formado. Os valores de índice de refração (0,55) e coeficiente de extinção (2,67) obtidos estão próximos dos esperados para filmes nano estruturados semitransparentes, 0,39 para o índice de refração e 2,14 para o coeficiente de extinção.<sup>[148]</sup>

Foi feita a caracterização da topografia das superfícies por AFM, estando as imagens presentes na Figura 4.40.

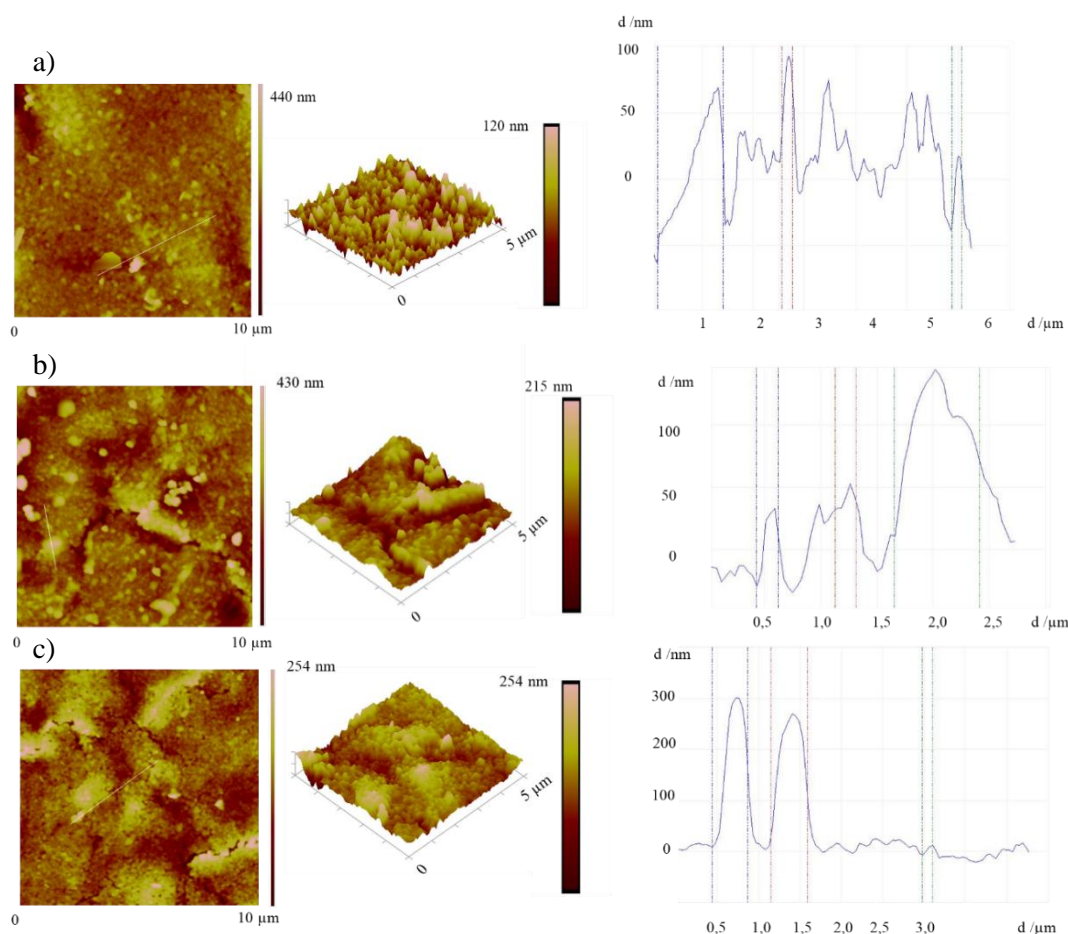


Figura 4.40: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado, a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.

Em relação ao primeiro filme, verifica-se que o filme no geral é bastante regular e uniforme, corroborando o valor de condutividade, no entanto existe alguma heterogeneidade no tamanho de

partículas, que apresentam dimensões na ordem de 215 nm a 1,291  $\mu\text{m}$ , justificando o fator Rq do filme, de 25 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

Quanto ao segundo filme, em que não houve um passo de *seeding* previamente à deposição, é possível notar a heterogeneidade do mesmo, com as partículas a terem diferentes tamanhos, que variam desde cerca de 159 nm a 755 nm, havendo algumas zonas sem deposição, ou com formação de partículas de tamanho muito inferior em relação às outras, demonstrando uma vez mais a importância e o papel do *seeding* de nanopartículas de ouro na obtenção de um filme uniforme. O fator Rq do filme é de 59,9 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), valor superior ao obtido com *seeding* de nanopartículas.

No caso do último filme, em que a proporção de PDMS era 1:5, e não houve formação de nanopartículas antes da deposição, é possível observar a existência de partículas de variados tamanhos, que podem ir desde cerca de 121 nm a 425 nm, bem como algumas zonas em que não ocorreu deposição e que podem ser explicadas pela ausência do *seeding* de nanopartículas. O fator Rq do filme é de 34,2 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ). É de notar que este filme tem menor heterogeneidade no tamanho de partículas, e é mais uniforme que o formado com PDMS 1:10.

Foi ainda estudada a resposta eletroquímica dos polímeros recobertos pelos filmes de ouro, em ácido sulfúrico, de forma a avaliar a resposta do filme assim como a área eletroativa do mesmo. Foi também investigada a facilidade do processo de transferência de carga, em soluções de ferrocianeto de potássio, uma vez que é um sistema reversível amplamente estudado e conhecido. Os voltamogramas encontram-se presentes na Figura 4.41.

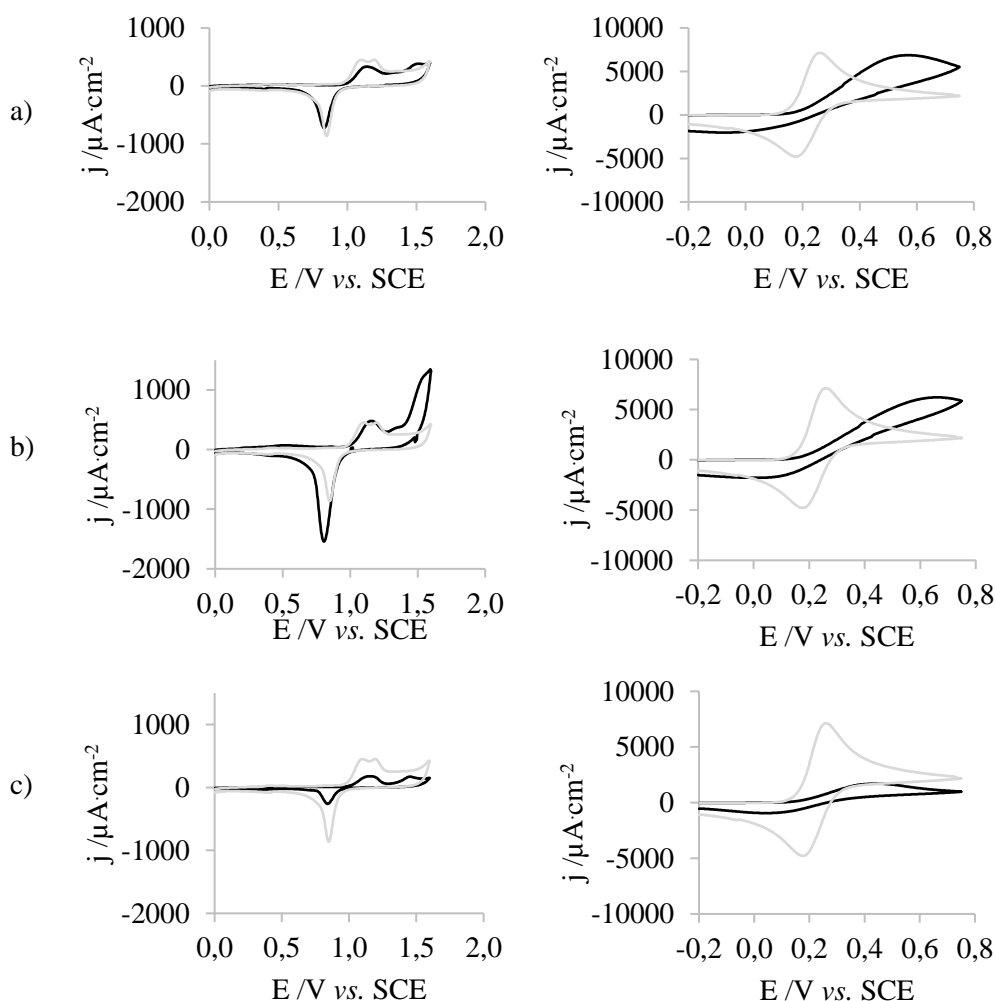


Figura 4.41: Voltamogramas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M,  $v=100$  mV/s (esquerda) e em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO<sub>3</sub>,  $v=100$  mV/s (direita) do eletrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—) a) amostra 1, b) amostra 3, c) amostra 4.

Num elétrodo de ouro limpo, o voltamograma em ácido sulfúrico apresenta um pico de redução do óxido de ouro a 0,9 V *vs.* SCE e múltiplos picos de oxidação entre 1,1 e 1,5 V *vs.* SCE, enquanto no voltamograma em solução de ião ferrocianeto se verifica um comportamento reversível.

Relativamente aos voltamogramas em ácido sulfúrico, todas as amostras apresentam picos de oxidação diferentes dos obtidos para o elétrodo de ouro, no entanto dentro do intervalo esperado, e o pico de redução está presente a 0,9 V *vs.* SCE para as amostras 2 e 4 enquanto a amostra 3 apresenta o pico perto de 0,8 V *vs.* SCE. A área eletroativa é cerca de 0,8 vezes superior à do elétrodo de ouro policristalino, no caso da amostra 1, 1,8 vezes superior no caso da amostra 3 e 0,1 vezes superior no caso da amostra 4. Em solução de ião ferrocianeto, a resposta eletroquímica de todas as amostras não foi a desejada, verificando-se um bloqueio à transferência eletrónica, apresentando o processo características de irreversibilidade.

Estes resultados não revelam de forma clara a importância do *seeding* de nanopartículas e que uma proporção de agente de cura: monómero de 1:5 poderá ser benéfica para a deposição de um filme de ouro uniforme. Ainda assim, começou a utilizar-se PDMS na proporção 1:5, e recorreu-se sempre ao *seeding* de nanopartículas previamente à deposição dos filmes de ouro.

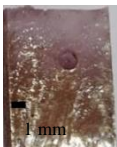
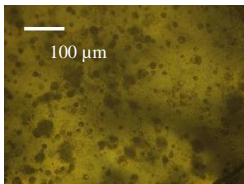
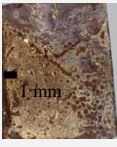
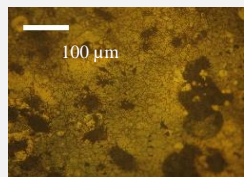
#### 4.5.1.2 Efeito do *seeding* de nanopartículas durante a reação de cura do PDMS

Em alternativa ao *seeding* de nanopartículas feito em PDMS, é possível fazer o mesmo durante a sua reação de cura, uma vez que está presente o agente de cura que contém os grupos Si-H responsáveis pela redução do ouro.

No ponto 4.3.3 foi possível verificar que o *seeding* feito em solução aquosa levava à oclusão de bolhas no PDMS, enquanto em solução metanólica tal não se verificava.

As condições de deposição, bem como a identificação das amostras e a sua caracterização estão presentes na Tabela 4.11. Todos os ensaios de metalização foram realizados à temperatura ambiente, durante 15 minutos, recorrendo a um banho de ultrassons.

Tabela 4.11: Composição dos banhos e caracterização dos filmes de ouro obtidos no estudo do *seeding* de nanopartículas durante a reação de cura do PDMS.

PDMS	<i>Seeding</i>	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
5	1:5 Sim, solução aquosa	4 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			129	-
6	1:5 Sim, solução com metanol	4 mM HAuCl <sub>4</sub> 2% etanol 2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			96	-

É possível notar que a superfície da amostra 5 não é uniforme, tem pequenos altos e baixos, devido às bolhas que já eram visíveis antes da deposição do filme de ouro. No caso do PDMS em que foi utilizada uma solução com metanol para fazer o *seeding* de nanopartículas, essas irregularidades não são visíveis, no entanto o filme de ouro aparenta ser pouco uniforme. Em relação à condutividade, os valores são baixos, mas ainda assim não tanto como se poderia esperar. O valor da amostra 6 é inferior, corroborando que o filme será menos uniforme, havendo menor percolação entre os núcleos das

partículas metálicas. Em ambos os casos não foi possível a medição dos parâmetros elipsométricos, possivelmente devido à fina espessura dos filmes.

A amostra 5 foi ainda caracterizada por AFM de forma a conhecer a topografia da sua superfície, encontrando-se as imagens representadas na Figura 4.42.

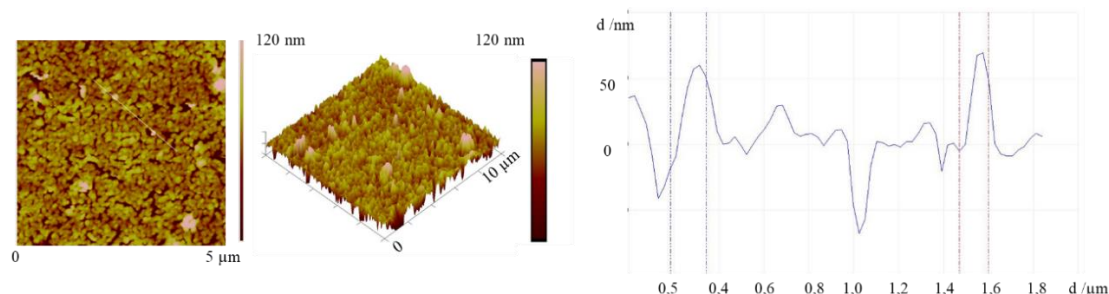


Figura 4.42: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas da amostra 5.

Verifica-se que apesar de a superfície não ser uniforme e existirem falhas na cobertura, as partículas de ouro estão distribuídas uniformemente, e o seu tamanho varia de 130 nm a 150 nm, uma variação muito baixa, que permite a formação de um filme uniforme. O fator  $R_q$  é de 20,7 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), um valor inferior ao obtido nos filmes depositados sem recorrer ao *seeding* de nanopartículas durante a reação de cura do PDMS.

Conclui-se que apesar da uniformidade do filme depositado na amostra 5, verificada por AFM, este tipo de *seeding* não será adequado devido à oclusão das bolsas gasosas no seu interior.

#### 4.5.1.3 Efeito da concentração de etanol e do tempo de deposição

Para tentar verificar a influência e importância da adição de etanol à solução de deposição de ouro, que segundo a literatura aumenta a uniformidade dos filmes, como referido anteriormente, foram feitos ensaios variando a concentração do mesmo, mantendo os outros parâmetros. Foi ainda estudado o efeito do aumento de tempo de deposição, nomeadamente se uma maior duração permitia a deposição de uma maior quantidade de ouro, e a formação de um filme mais espesso.

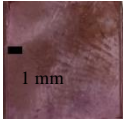
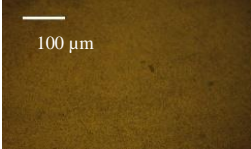

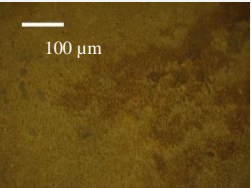
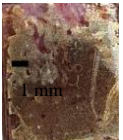


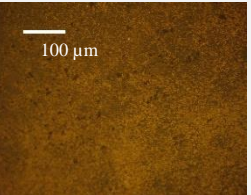
Uma vez que a embalagem de peróxido de hidrogénio utilizada terminou, foi necessário abrir uma nova, o que fez com que fosse necessário ajustar novamente a concentração de ácido cloroáurico e peróxido de hidrogénio utilizadas, pois uma nova embalagem implica uma concentração de peróxido superior à usada anteriormente. Assim, as concentrações utilizadas foram determinadas por ensaios preliminares por forma a reproduzir as propriedades dos substratos modificados anteriormente obtidos.

As condições de deposição de ouro, assim como a identificação das respetivas amostras, e a caracterização das mesmas, encontram-se na Tabela 4.12.

Todos os ensaios de deposição foram realizados à temperatura ambiente, recorrendo a um banho de ultrassons.



Tabela 4.12: Composição dos banhos e caracterização dos filmes de ouro obtidos no estudo do efeito da concentração de etanol e do tempo de deposição utilizados.

PDMS	Seeding	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:5	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub> <b>0% etanol</b> 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15 min			-	-
7						
1:5	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub> <b>0,5% etanol</b> 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15 min			44	1,66; 2,05
8						
1:5	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub> <b>1% etanol</b> 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15 min			86	1,26; 2,48
9						
1:5	Sim	5 mM HAuCl <sub>4</sub> 1% etanol 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <b>30 min</b>			736	0,48; 2,56
10						

As fotografias dos diferentes filmes permitem perceber que a deposição com 0% de etanol não apresenta a mesma cobertura dos restantes, tendo maioritariamente uma tonalidade roxa, correspondente ao *seeding*, que não terá sido coberta na deposição do filme de ouro. Em relação aos outros filmes, é possível perceber que o filme depositado com 1% de etanol tem maior brilho que os restantes.

Em relação à condutividade, para a amostra 7, não foi possível medir um valor, o que significa que o filme não é condutor. Para a amostra 8 obteve-se um valor inferior ao da amostra 9, que por sua vez é inferior ao da amostra 10. Os valores de condutividade estão de acordo com o esperado em relação ao efeito do etanol. A utilização de uma menor percentagem de etanol durante a deposição dá origem a filmes menos uniformes, com menor percolação dos núcleos metálicos. Aumentar o tempo de deposição parece também aumentar a uniformidade e espessura do filme.

Através dos parâmetros elipsométricos, foi possível obter o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme de ouro. Para as amostras 8 e 9, os índices de refração têm valores muito elevados (1,66 e 1,26 respetivamente), que não fazem sentido com a literatura, no entanto no que diz respeito ao coeficiente de extinção, o valor da amostra 8 (2,06) está mais próximo do valor esperado para um filme nano estruturado semitransparente, 2,14, enquanto o valor da amostra 9 (2,48) está próximo do valor para um filme nano estruturado óticamente espesso, cerca de 2,68.<sup>[148]</sup> Quanto à amostra 10, o valor do índice de refração (0,48) está próximo do esperado para um filme de ouro nano estruturado

semitransparente, 0,39, enquanto o valor do coeficiente de extinção (2,56) está próximo do esperado para um filme de ouro nano estruturado óticamente espesso, 2,68.

Os filmes foram ainda caracterizados por AFM, estando as imagens representadas na Figura 4.43.

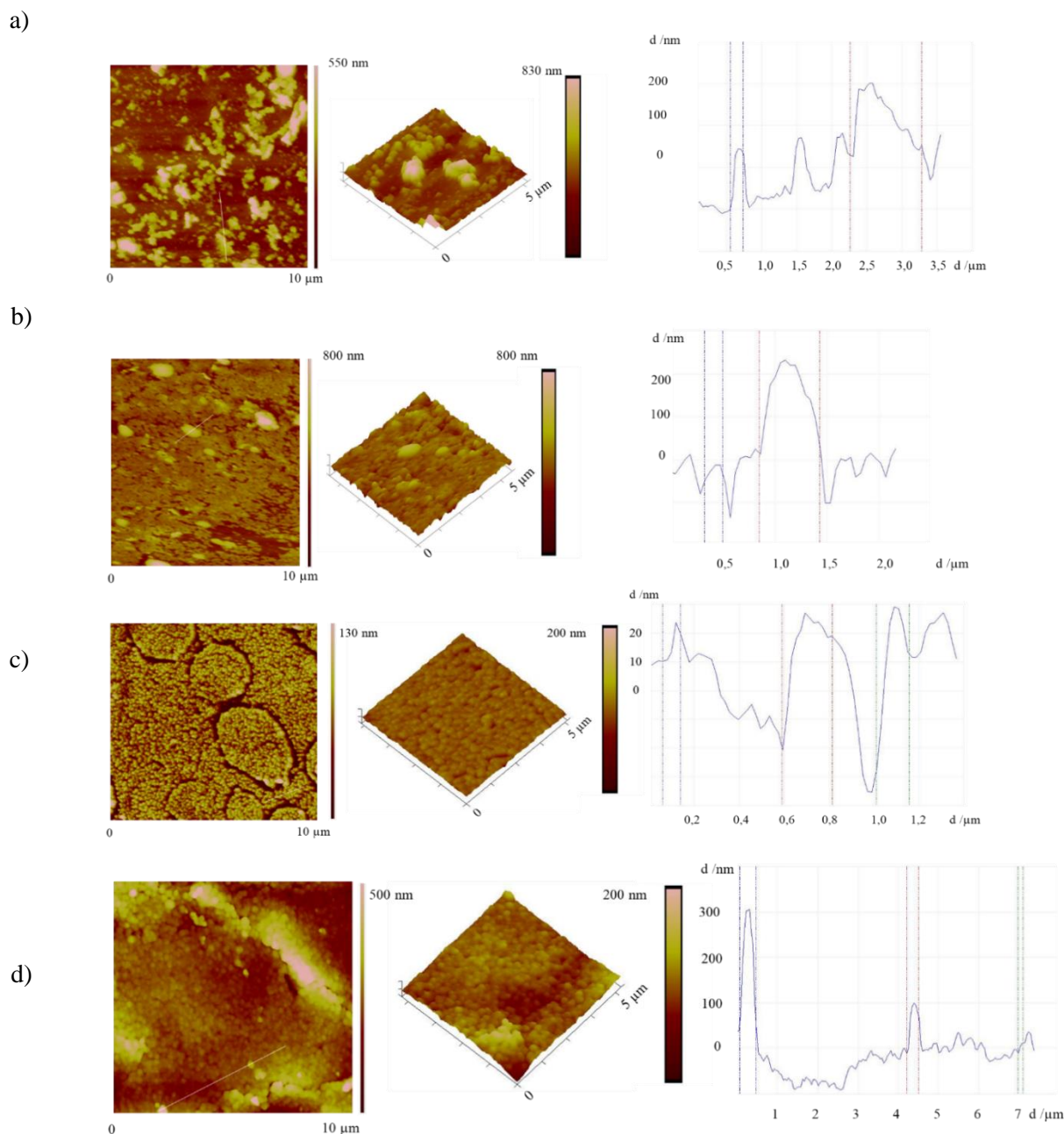


Figura 4.43: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado, a) amostra 7, b) amostra 8, c) amostra 9, d) amostra 10.

No caso do filme depositado sem adição de etanol, amostra 7, comprova-se apenas a existência de *seeding* de nanopartículas de ouro, eventualmente aumentadas por deposição adicional de ouro, e não de um filme, existindo partículas dispersas de maiores dimensões, verificando-se que a razão de não ser condutor se deve ao facto de não haver contacto entre as partículas. A dimensão destas varia de 196 nm a cerca de 1  $\mu\text{m}$ , e o fator Rq é de 105 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

Quanto ao filme depositado adicionando 0,5% de etanol, amostra 8, é visível um depósito relativamente uniforme, com partículas de dimensão de cerca de 144 nm, no entanto com algumas partículas de maior dimensão, chegando aos 580 nm, e um fator Rq de 49,9 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

As imagens de AFM correspondentes ao filme depositado com adição de 1% de etanol, amostra 9, mostram que o filme formado apresenta algumas zonas em que não houve deposição ou em que as partículas são de tamanho inferior em relação às restantes, sendo no seu restante uniforme. O tamanho das partículas é de cerca de 80 nm a 219 nm, e o fator Rq é de 15,5 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), o menor valor em comparação com os filmes anteriores.

Por fim, relativamente ao filme depositado durante 30 minutos, o filme formado é maioritariamente uniforme, sendo, no entanto, possível de notar alguma heterogeneidade no tamanho de partículas em algumas zonas. As dimensões das partículas variam entre cerca de 130 nm e 440 nm, e o fator Rq é de 32,6 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

A análise dos resultados de AFM está assim de acordo com o que já se tinha verificado. O aumento da percentagem de etanol leva a um aumento na uniformidade do filme, e um aumento do tempo de deposição poderá também originar filmes mais uniformes e espessos.

A resposta eletroquímica das 3 últimas amostras foi ainda estudada recorrendo a voltametria cíclica em ácido sulfúrico e ferrocianeto de potássio, estando os resultados presentes na Figura 4.44.

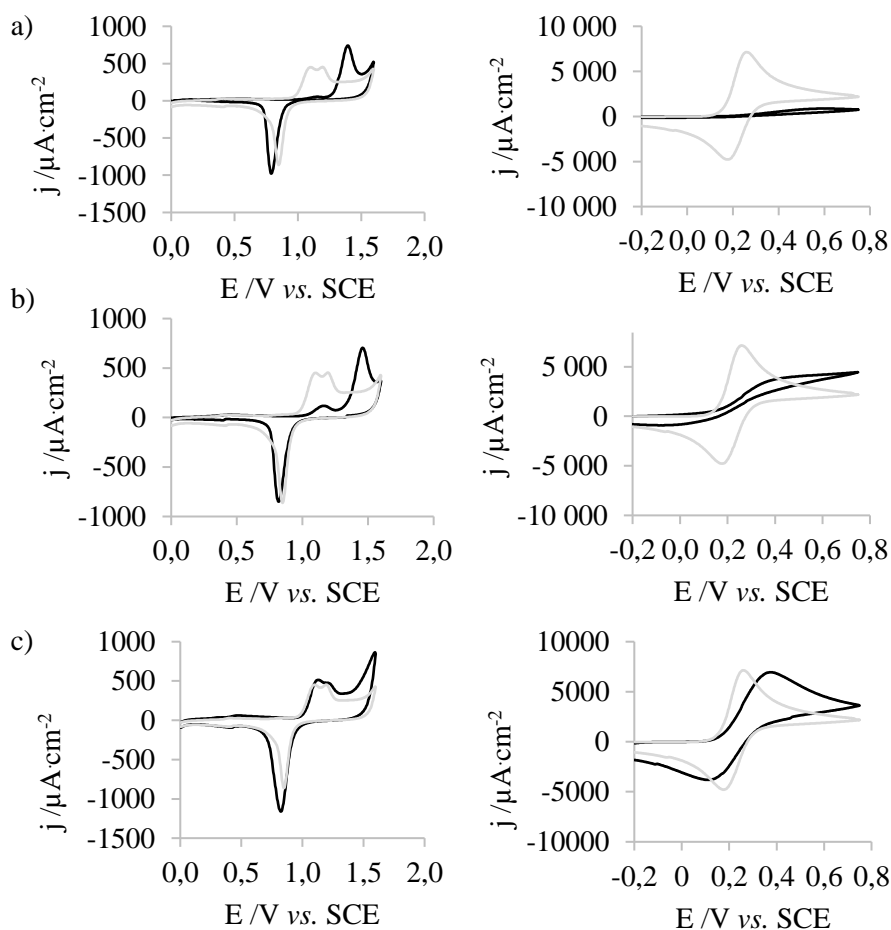


Figura 4.44: Voltamogramas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $v=100$  mV/s (esquerda) e em  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10 mM e 1 M  $\text{KNO}_3$ ,  $v=100$  mV/s (direita) do elétrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—) a) amostra 8, b) amostra 9, c) amostra 10.

Relativamente à resposta eletroquímica em ácido sulfúrico, os picos de oxidação são diferentes dos obtidos para o elétrodo de ouro e diferentes entre si, no entanto encontram-se dentro do mesmo intervalo, sendo que para a amostra 10 os picos são quase coincidentes com os do elétrodo de ouro policristalino. O pico de redução do óxido está presente a um valor ligeiramente inferior a 0,9 V vs. SCE, em todos os casos. A área eletroativa da amostra 8 é cerca de 1,5 vezes superior à do elétrodo de ouro policristalino, enquanto a amostra 9 é equivalente ao mesmo e a amostra 10 é cerca de 1,7 vezes superior. Em solução

de ião ferrocianeto, a resposta da amostra 8 não é comparável com a do eletrodo de ouro, enquanto na amostra 9 se verifica um alargamento na distância entre os picos de oxidação e redução (395 mV), sendo o processo irreversível. A amostra 10, por sua vez, apresenta um menor afastamento dos picos de oxidação e redução (270 mV), estando o processo mais próximo da reversibilidade o que evidencia uma maior facilidade do processo de transferência eletrônica sobre os demais até agora preparados.

Estes resultados corroboram os resultados anteriores, destacando a importância do etanol e do tempo de deposição, na obtenção de um filme com maior uniformidade e espessura.

#### 4.5.1.4 Efeito da funcionalização do PDMS

Todos os filmes de ouro depositados em PDMS apresentados até agora apresentam fraca adesão ao mesmo. Como já referido ao longo deste trabalho, a funcionalização do PDMS poderá ter um papel importante na melhoria desta adesão.

Assim, tentou-se fazer a deposição de ouro em PDMS funcionalizado com MPTMS, APTES e PDA, bem como em PDMS ativado com paládio. Apenas a funcionalização com PDA mostrou algum resultado relevante, Figura 4.45, ainda que o filme formado seja tal forma fino que não foi possível medir os parâmetros elipsométricos, nem a condutividade. Nas restantes tentativas a deposição não ocorreu, formou filmes muito finos ou pequenos depósitos localizados e irregulares, que não mostraram ter interesse para serem estudados. A deposição foi realizada nas mesmas condições da amostra 10.



Figura 4.45: Fotografia do PDMS funcionalizado com PDA, recoberto pelo filme de ouro após o *seeding* de nanopartículas.

De notar que se experimentou levar o PDMS ao plasma antes da sua funcionalização com PDA, de forma a perceber se tinha relevância no processo de deposição de ouro e constatou-se que não ocorreu qualquer deposição. Em trabalhos anteriores foi possível perceber que o tratamento do PDMS com plasma de oxigénio, que leva à substituição dos grupos Si-H por grupos Si-OH, afeta significativamente a deposição de ouro na superfície do mesmo.<sup>[77],[132]</sup> Neste caso, a não deposição de ouro poderá estar relacionada com esse fato, apesar de o tratamento ser posterior à imersão em dopamina.


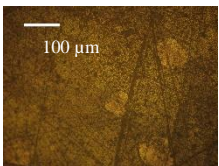
Adicionalmente ao problema da adesão, existe ainda um outro, relacionado com a utilização de peróxido de hidrogénio como agente redutor. Como referido anteriormente, a utilização de uma nova embalagem de peróxido de hidrogénio causou problemas uma vez que a concentração é superior à antiga. Assim, não se sabe em concreto a concentração de peróxido de hidrogénio que está a ser utilizada, devido à sua decomposição em água e oxigénio, ao longo do tempo. Além disso, durante a deposição utilizando peróxido de hidrogénio, é depositado ouro quer no PDMS, quer no frasco de vidro utilizado para fazer a imersão. Assim, como já referido, e corroborado pelo estudo eletroquímico feito anteriormente, esta deposição não é *electroless*, é apenas uma deposição não seletiva, não sendo o peróxido de hidrogénio um agente redutor específico para o ouro. É ainda de notar que no final dos 15 minutos ou mesmo antes, a solução decompõe-se.

Assim, foi necessário recorrer a outros agentes redutores, de forma a melhorar quer a adesão quer a qualidade do filme depositado.

#### 4.5.2 Glucose

A glucose foi utilizada como agente redutor em pelo menos um trabalho publicado, e por isso experimentou-se a sua utilização, de forma a perceber a qualidade do filme e se seria possível a sua melhoria.<sup>[75]</sup> Na Tabela 4.13 encontra-se a composição do banho utilizado bem como a caracterização do filme. A deposição foi feita à temperatura ambiente, durante 24 horas, sem recorrer a um banho de ultrassons.

Tabela 4.13: Composição do banho e caracterização do filme obtido utilizando glucose como agente redutor.

PDMS	Seeding	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:5	Sim	15 mM HAuCl <sub>4</sub> 1 M KHCO <sub>3</sub> 5 M glucose			1132	-
11						

O filme formado tem uma tonalidade dourada, e aparenta ser uniforme, o que está de acordo com o elevado valor de condutividade, no entanto não foi possível medir os parâmetros elipsométricos, o que indica que o filme poderá ser muito fino.

O filme foi ainda caracterizado por AFM, encontrando-se as imagens presentes na Figura 4.46.

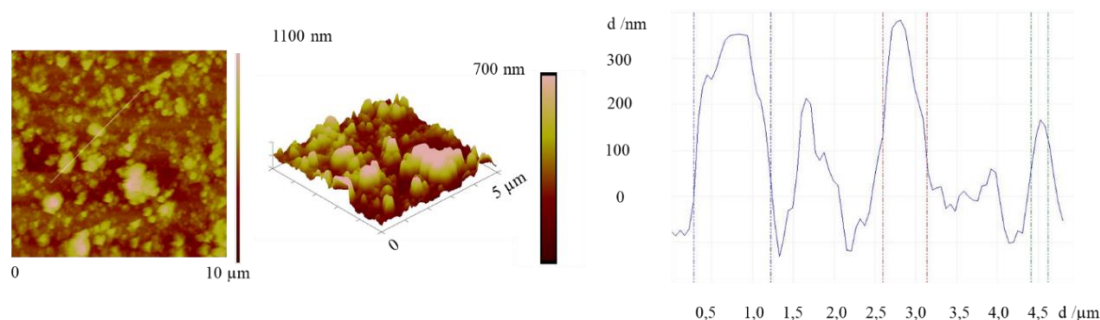


Figura 4.46: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado usando glucose como agente redutor.

O filme formado não é uniforme, a dimensão de partículas é muito variada, indo de cerca de 220 nm a 950 nm, uma amplitude muito grande. O fator Rq é de 155 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), um valor muito elevado em comparação com os obtidos utilizando o peróxido de hidrogénio como agente redutor.

A resposta eletroquímica do PDMS recoberto pelo filme de ouro foi estudada em soluções de ácido sulfúrico e ferrocianeto de potássio, estando os resultados representados na Figura 4.47.

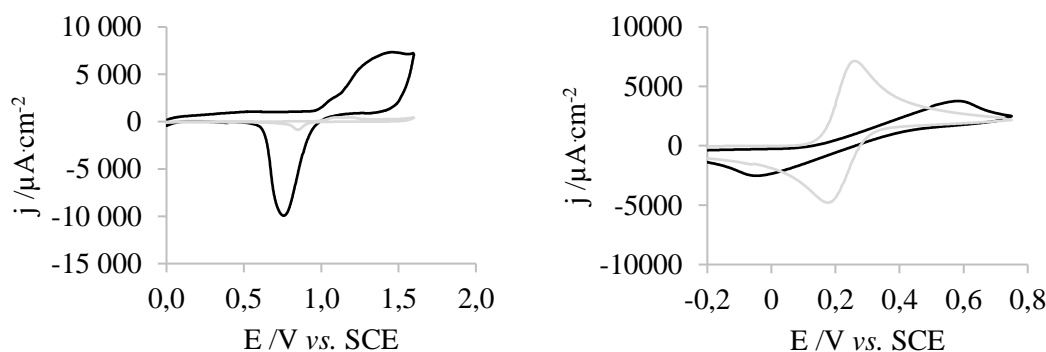


Figura 4.47: Voltamogramas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M,  $v=100$  mV/s (esquerda) e em K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10 mM e 1 M KNO<sub>3</sub>,  $v=100$  mV/s (direita) do elétrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (---).

A resposta do PDMS/Au é diferente da resposta do elétrodo de ouro limpo, existindo apenas um pico de oxidação largo, dentro do intervalo suposto, enquanto o pico de redução do óxido está presente a cerca de 0,75 V vs. SCE. A área eletroativa é 21 vezes superior à do elétrodo de ouro policristalino, o que poderá estar relacionado com a elevada rugosidade do filme. Em relação à resposta em solução de ião ferrocianeto, verifica-se que apresenta características de irreversibilidade, havendo um aumento na distância entre os picos (550 mV) em relação à resposta obtida pelo elétrodo de ouro.



Conclui-se assim que a utilização da glucose como agente redutor não trouxe qualquer vantagem em comparação com o peróxido de hidrogénio. Além de não ter melhorado a adesão, tal como acontece com o peróxido de hidrogénio, a deposição não é electroless, não sendo a glucose um agente redutor específico para a redução do ouro.

Assim, decidiu-se utilizar o único agente redutor específico para a redução do ouro, segundo o estudo feito anteriormente, o DMAB.


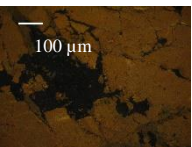
#### 4.5.3 DMAB

O DMAB é um agente redutor forte, o que impediu a utilização do ácido cloroáurico como fonte de iões de ouro, uma vez que independentemente da quantidade de DMAB, e da adição de agentes complexantes ou estabilizantes, a decomposição da solução era imediata, inviabilizando a deposição.<sup>[149]</sup> Deste modo, a fonte de iões utilizada nos banhos electroless foi dicianoaurato de potássio. Outro fator a ter em consideração é a instabilidade do DMAB em meio ácido, funcionando melhor a um pH superior a 7.<sup>[62]</sup> Assim, foi utilizado hidróxido de potássio para regular o pH a cerca de 10. O cianeto de potássio foi utilizado com agente complexante, impedindo a decomposição do banho pois forma complexos com os iões metálicos e impede o seu excesso e precipitação em solução. A trietanolamina, TEA, e o carbonato de potássio funcionam como aceleradores da deposição e têm também um papel importante na uniformidade do filme depositado. O chumbo terá um efeito inibidor, tornando a oxidação do agente redutor mais lenta, de forma a evitar que a reação ocorra muito rapidamente levando à decomposição da solução.<sup>[150]</sup>

Sendo o DMAB um agente redutor específico para o ouro, a deposição em PDMS só é possível na presença de um *seeding* de ouro com nanopartículas maiores. Assim, os ensaios com este agente redutor foram todos feitos recorrendo a um *seeding* aquoso de 24h, descrito no Capítulo 3.

Para o primeiro ensaio, as condições e caracterização do filme encontram-se na Tabela 4.14 a deposição foi feita a 80 °C durante 1 hora. É de realçar que a utilização de um banho de ultrassons leva a uma decomposição imediata do banho. É ainda de salientar que a adição de acetato de chumbo, ao contrário do estabelecido na literatura, catalisa a deposição, sem a sua adição a deposição não ocorre, ou ocorre a velocidade muito baixa. A razão deste fenómeno não foi estudada em detalhe neste trabalho por falta de tempo e por estar fora dos objetivos estabelecidos.

Tabela 4.14: Condições da deposição electroless do filme, usando DMAB como agente redutor.

PDMS	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:5	7,5 mM KAu(CN) <sub>2</sub> 35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1 M TEA			183	0,56; 2,29
12	4 ppm acetato chumbo 50 mM DMAB				

A adesão do filme de ouro ao PDMS continua a ser baixa, como se pode ver nas imagens, partes do filme saltaram, o que pode dever-se ao choque térmico pela diferença de temperatura do banho e da temperatura ambiente. No que diz respeito à condutividade, o valor é da mesma ordem dos valores obtidos com peróxido de hidrogénio. Em relação ao índice de refração (0,56) e ao coeficiente de extinção (2,29), estes valores são próximos dos esperados para um filme de ouro nano estruturado semitransparente, 0,39 e 2,14 respetivamente.<sup>[148]</sup>

O filme foi caracterizado por AFM, estando as imagens ilustradas na Figura 4.48.

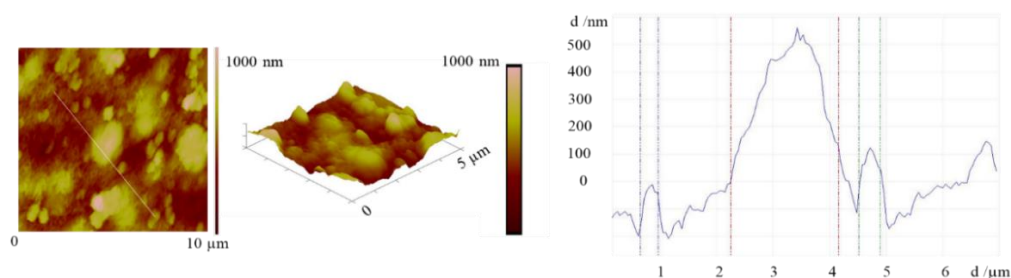


Figura 4.48: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas do filme depositado utilizando DMAB como agente redutor.

O filme formado não é uniforme, a dimensão de partículas é muito variada, indo de cerca de 287 nm a 1,9  $\mu\text{m}$ , uma amplitude muito grande. O fator  $R_q$  é de 145 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), um valor muito elevado.

O estudo da resposta eletroquímica do PDMS/Au foi feito em soluções de ácido sulfúrico e de ião ferrocianeto, estando os resultados presentes na Figura 4.49.

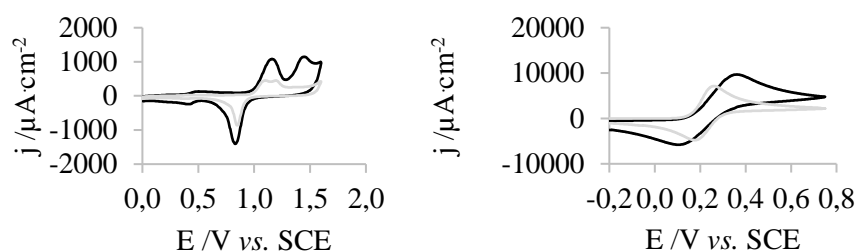



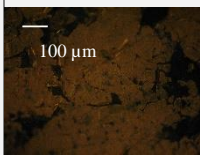
Figura 4.49: Voltamogramas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $v = 100 \text{ mV/s}$  (esquerda) e em  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10 mM e 1 M  $\text{KNO}_3$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$  (direita) do elétrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (—).

Em ácido sulfúrico, o PDMS/Au apresenta múltiplos picos de oxidação diferentes, mas dentro do intervalo esperado, enquanto o pico de redução do óxido está presente a cerca de 0,8 V vs. SCE. A área eletroativa é 1,63 vezes superior à do elétrodo de ouro policristalino. Em ferrocianeto de potássio, verifica-se uma separação entre os processos redox elevada, com um valor de  $\Delta E_p$  igual a cerca de 260 mV, refletindo um processo de transferência de carga lento.

Por forma a melhorar a adesão utilizou-se PDMS metalizado com paládio para a deposição electroless, no entanto não ocorreu deposição. Tentou utilizar-se então PDMS funcionalizado com MPTMS e com *seeding* de nanopartículas de ouro, no entanto uma vez mais não ocorreu deposição. Assim, experimentou-se a funcionalização do PDMS com APTES e APTES/PDA seguida de *seeding* de nanopartículas de ouro. A temperatura do banho foi diminuída para 70  $^\circ\text{C}$ , a deposição teve uma duração de 1 hora, e as restantes condições e caraterísticas do filme encontram-se na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Composição dos banhos e caracterização dos filmes obtidos para o estudo do efeito da funcionalização do PDMS, utilizando DMAB como agente redutor.

PDMS	Funcionalização	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:5	APTES	7,5 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M $\text{K}_2\text{CO}_3$ 1 M TEA 4 ppm acetato chumbo 50 mM DMAB			243	0,62; 2,55
13						

1:5	APTES/ PDA	7,5 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M $\text{K}_2\text{CO}_3$ 1 M TEA 4 ppm acetato chumbo 50 mM DMAB			218	0,43; 1,92
14						

Verifica-se que a funcionalização com APTES, amostra 13, levou a uma ligeira melhoria em relação à adesão, no entanto ainda houve partes do filme que saltaram, possivelmente devido ao choque térmico aquando da saída do PDMS da solução de deposição. No que diz respeito à condutividade, o valor é superior, ainda que muito próximo, ao obtido sem funcionalização do PDMS. O índice de refração (0,62) está relativamente perto do esperado para um filme de ouro nano estruturado semitransparente (0,39) enquanto o coeficiente de extinção (2,55), se encontra mais próximo do esperado para um filme de ouro nano estruturado oticamente espesso (2,69).<sup>[148]</sup>

Quanto à funcionalização com APTES/PDA, amostra 14, em termos de adesão não se verifica uma melhoria em comparação com a amostra 13. O valor de condutividade é ligeiramente superior ao da amostra 12, do PDMS não funcionalizado, no entanto também ligeiramente inferior ao da amostra 13. O índice de refração (0,43) e o coeficiente de extinção (1,92) estão próximos dos esperados para um filme nano estruturado semitransparente, 0,39 e 2,14 respetivamente.

A caracterização dos filmes feita por AFM encontra-se na Figura 4.50.

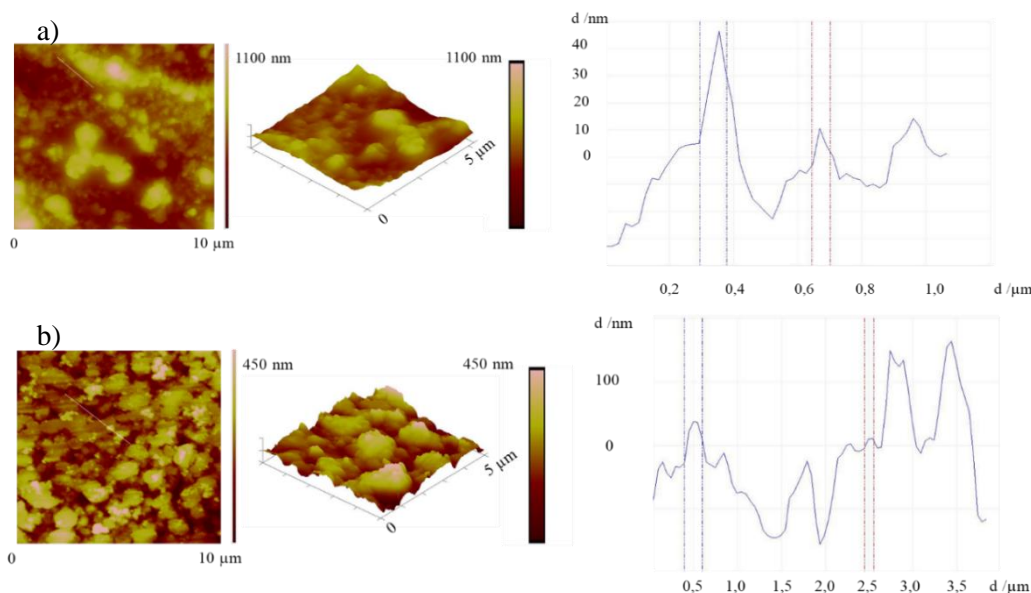


Figura 4.50: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas a) da amostra 13, b) da amostra 14.

O filme formado na amostra 13 apresenta alguma heterogeneidade no tamanho de partículas, sendo o tamanho médio de cerca de 90 nm. O fator  $R_q$  é de 158 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), novamente um valor elevado. O filme formado na amostra 14 apresenta igualmente heterogeneidade no tamanho de partículas, variando o mesmo entre 100 e 200 nm, e sendo o fator  $R_q$  de 76,7 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), um valor mais baixo.

Relativamente ao estudo das respostas eletroquímicas, os voltamogramas estão presentes na Figura 4.51.



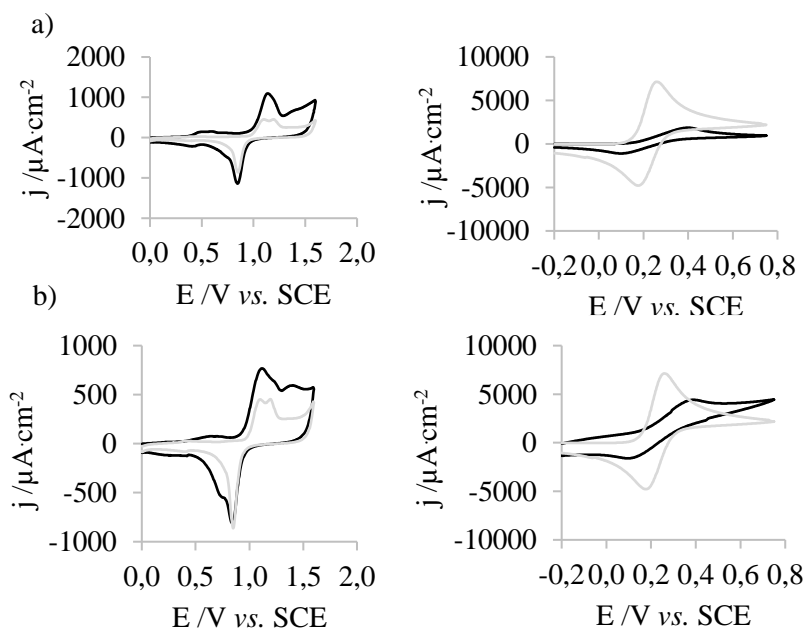
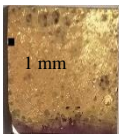
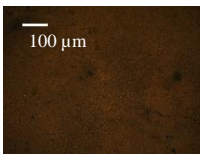


Figura 4.51: Voltamogramas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $v = 100$  mV/s (esquerda) e em  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10 mM e 1 M  $\text{KNO}_3$ ,  $v = 100$  mV/s (direita) do elétrodo de ouro (—) e do PDMS/Au (---), a) da amostra 13, b) da amostra 14.

Para a amostra 13, em ácido sulfúrico, existem dois picos de oxidação dentro do intervalo suposto, enquanto o pico de redução do óxido está presente a cerca de 0,9 V vs. SCE, como esperado. Para a amostra 14, o mesmo acontece, sendo que na redução existe um pico a 0,9 V vs. SCE, e um outro a 0,8 V vs. SCE, que também é visível na forma de um ligeiro “ombro” na resposta da amostra 13. Esta onda catódica deverá estar relacionada com algum processo de redução envolvendo a camada charneira de natureza orgânica. A área eletroativa é 1,42 vezes superior ao elétrodo de ouro policristalino, no caso da amostra 13, enquanto para a amostra 14 é 1,27 vezes superior. Na solução de ferrocianeto de potássio, ambos apresentam um bloqueio à transferência eletrônica, apresentando o processo características pouco reversíveis, registrando-se que a distância entre os picos é maior no caso da amostra 13, com um valor de 340 mV em comparação com um valor de 310 mV para a amostra 14.

Uma vez que a funcionalização com APTES e PDA não apresenta melhorias relativamente à funcionalização com APTES, decidiu-se voltar a tentar a deposição electroless em PDMS funcionalizado com APTES e com *seeding* de nanopartículas de ouro, mas fazendo um arrefecimento lento do PDMS após a deposição, sendo inicialmente colocado em água à mesma temperatura do banho, e deixado arrefecer até atingir a temperatura ambiente, e posterior secagem em estufa a cerca de 60 °C. Deste modo espera-se evitar o choque térmico que pode ser responsável por destacar pedaços do filme de ouro.<sup>[151],[152]</sup> As condições de deposição e as características do filme formado estão presentes na Tabela 4.16. A deposição foi realizada a 70 °C, durante 1 hora.

Tabela 4.16: Composição do banho e caracterização do filme obtido em PDMS funcionalizado com APTES, e utilizando DMAB como agente redutor.

PDMS	Banho	Fotografia	Microscopia ótica	Condutividade (S/cm)	n; k
1:5	7,5 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 35 mM KCN 8 M KOH 7,5 M $\text{K}_2\text{CO}_3$ 1 M TEA			805	0,71; 2,71
15	4 ppm acetato chumbo 50 mM DMAB				

Verifica-se uma grande melhoria em relação aos resultados anteriores, quer em termos de adesão, quer em termos de aspeto do filme de ouro formado. Relativamente à condutividade, este valor só é inferior ao obtido pelo filme depositado com glucose, permitindo inferir sobre a espessura e uniformidade do filme, que serão maiores. Os valores do índice de refração (0,71) e do coeficiente de extinção (2,71) obtidos são próximos dos esperados para um filme nano estruturado óticamente espesso, 0,69 e 2,69 respetivamente.<sup>[148]</sup>

Na Figura 4.52 estão ilustradas as imagens de AFM correspondentes ao filme de ouro obtido pela deposição electroless.

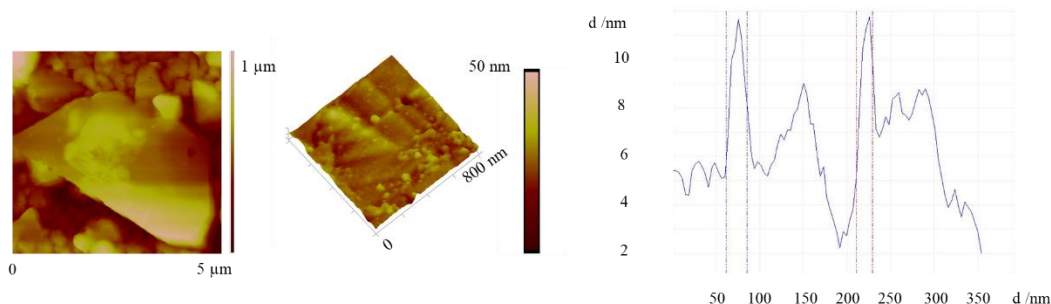


Figura 4.52: Imagem AFM, imagem a três dimensões e respetiva secção que ilustra o tamanho de partículas da amostra 15.

Analisando em detalhe as imagens verifica-se uma orientação das partículas em planos de forma triangular, o que pode ser indicador de que as partículas estão cristalograficamente organizadas num plano (1,1,1). Para confirmar a estrutura cristalográfica do ouro depositado, recorreu-se então à difração de raios-X. O valor de Rq de 10,9 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), é um valor baixo que mostra a regularidade do filme formado, ainda que apresente alguma heterogeneidade localizada.

Devido ao arrefecimento em água, colocou-se a hipótese de ter havido alterações no filme de ouro depositado, nomeadamente a oxidação do mesmo. Assim, foi estudada a resposta eletroquímica do filme e do mesmo após ser levado a tratamento de plasma de oxigénio de forma a limpar a sua superfície. Os voltamogramas estão representados na Figura 4.53.

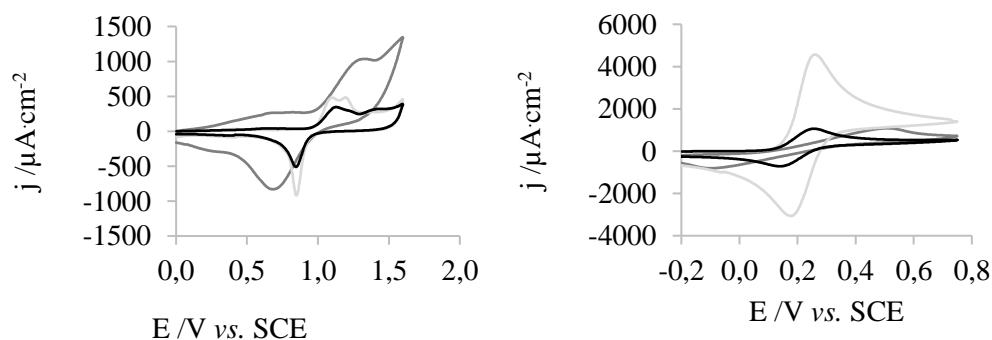


Figura 4.53: Voltamogramas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M,  $v = 100 \text{ mV/s}$  (esquerda) e em  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10 mM e 1 M  $\text{KNO}_3$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$  (direita) do eléctrodo de ouro (—), do PDMS/Au (—) e do PDMS/Au após tratamento de plasma de oxigénio (—).

Em ácido sulfúrico, a resposta do PDMS/Au é muito diferente da resposta do eléctrodo de ouro, verificando-se a existência de picos pouco definidos, principalmente o pico catódico. Em contrapartida a resposta do PDMS/Au após tratamento de plasma de oxigénio, é muito semelhante à do eléctrodo metálico. A área eletroativa é 7 vezes superior em relação ao eléctrodo de ouro policristalino, no caso da amostra 15, e é 6,3 vezes inferior após a limpeza da superfície da mesma. O tratamento de plasma de oxigénio pode ter levado à remoção de espécies contaminantes provenientes do banho electroless, contudo existe a possibilidade de perda de ouro devido ao tratamento. Em solução de ião ferrocianeto, verifica-se em ambos os casos um bloqueio à transferência eletrónica, sendo o processo irreversível. O PDMS que não sofreu tratamento de plasma apresenta um valor de  $\Delta E_p$  de 400 mV sendo que a limpeza

da superfície leva a uma resposta eletroquímica mais reversível, com uma diferença entre os picos anódico e catódico de 120 mV.

Em seguida apresentam-se os difratogramas do último filme de ouro depositado com DMAB e de um filme de ouro depositado com peróxido de hidrogénio, de forma a comparar o tipo de ouro depositado, Figura 4.54.

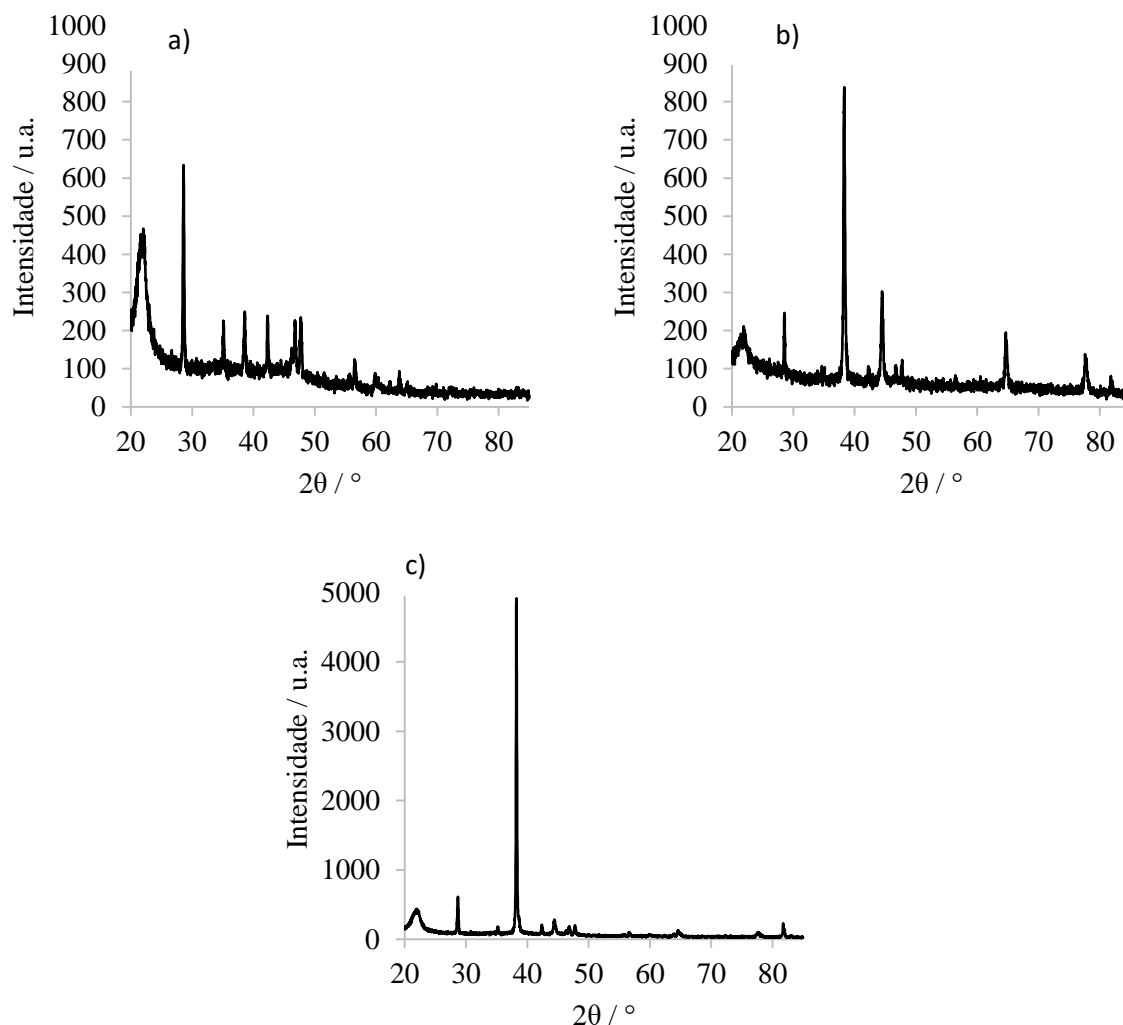


Figura 4.54: Difratogramas de raios-X do a) suporte, b) filme de ouro depositado com peróxido de hidrogénio, c) filme de ouro depositado com DMAB.

No caso do filme de ouro depositado utilizando peróxido de hidrogénio como agente redutor, o difratograma revela 5 picos de difração claros a valores de  $2\theta$  de 38,3, 44,5, 64,6, 77,6 e 81,7 que correspondem aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) da estrutura cúbica de faces centradas (cfc), sendo a orientação preferencial das partículas o plano (1 1 1).<sup>[153]</sup>

Em relação ao filme de ouro depositado utilizando DMAB como agente redutor, o difratograma revela um pico principal e quatro picos menos claros a valores de  $2\theta$  de 38,3, 44,5, 64,6, 77,6 e 81,7 que correspondem aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) da estrutura cúbica de faces centradas (cfc), sendo a orientação maioritária das partículas o plano (1 1 1).<sup>[153]</sup> Esta conclusão corrobora as imagens de AFM que mostravam uma orientação em forma triangular das partículas de ouro, no filme depositado utilizando DMAB como agente redutor.

De modo a avaliar a adesão dos filmes de ouro ao PDMS realizou-se o *Scotch Tape Test*, que consiste em pressionar um pedaço de fita cola no filme, aguardar alguns segundos e remover.<sup>[154]</sup> Neste caso, a

fita foi pressionada em metade do PDMS, aguardando cerca de 60 segundos, sendo depois removida. Os resultados encontram-se na Figura 4.55.

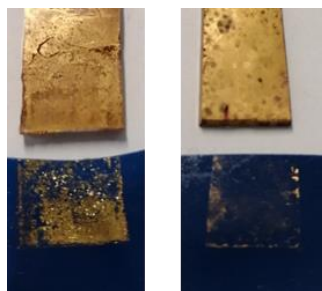


Figura 4.55: Resultados do *Scotch Tape Test* nos filmes de ouro depositados utilizando peróxido de hidrogénio como agente redutor (esquerda) e utilizando DMAB como agente redutor (direita).

Verifica-se que no caso do filme de ouro depositado com peróxido de hidrogénio, a adesão é muito menor em comparação com o filme de ouro depositado com DMAB. É de salientar que a deposição com DMAB foi feita em PDMS previamente funcionalizado com APTES.

## 5. Conclusão e Perspetivas Futuras

O presente trabalho tinha como principal objetivo a síntese química de PDMS e o seu recobrimento por um filme de ouro, com a finalidade de poder ser utilizado como base de um immunosensor com transdução eletroquímica e/ou ótica. Neste sentido, foram obtidos resultados promissores.

O estudo de diversos agentes redutores como o hipofosfito de sódio, o formaldeído, a hidrazina, o borohidreto de sódio, o peróxido de hidrogénio, a glucose e o DMAB, permitiu concluir que apenas o DMAB é um agente redutor cuja oxidação é catalisada pelo ouro, e que por isso poderá ser utilizado para a deposição electroless de filmes de ouro.

A otimização da síntese química do PDMS foi obtida recorrendo a um banho de ultrassons com uma temperatura de 40 °C para fazer a mistura entre o monómero e o agente de cura.

Quanto ao recobrimento por um filme de ouro, foram utilizados três agentes redutores: peróxido de hidrogénio, glucose e DMAB. Relativamente ao primeiro, verifica-se que existe a deposição de um filme de ouro, sendo, no entanto, uma deposição não específica, indiciada pelo estudo eletroquímico e confirmada pela deposição de ouro em todo o material em contato com a solução e pela decomposição da mesma ao fim de 15 minutos. Ainda assim, foram testadas as melhores condições de deposição, e percebeu-se que o *seeding* de nanopartículas de ouro previamente à deposição seria importante, tendo sido testados e caracterizados diferentes tipos de *seeding*. Também a adição de etanol ao banho se revelou um parâmetro decisivo para a uniformidade e espessura do filme formado. Contudo, o peróxido de hidrogénio revela-se como um agente redutor instável para estes estudos, uma vez que a sua concentração vai diminuindo ao longo do tempo, mesmo armazenado corretamente, o que faz com que a mesma quantidade utilizada em dias diferentes não tenha a mesma concentração. Também a adesão do filme de ouro ao PDMS mostrou ser fraca, mesmo após a sua funcionalização com PDA.

Por sua vez, a utilização de glucose como agente redutor também dá origem a uma deposição de um filme de ouro, sendo uma vez mais, uma deposição não específica, da mesma forma que o peróxido de hidrogénio. O filme obtido era heterogéneo, de modo que não foram testados outros banhos envolvendo este agente redutor.

Por fim, a utilização de DMAB como agente redutor permite uma deposição electroless, confirmada pelo estudo eletroquímico. Para esta deposição ocorrer, o *seeding* de nanopartículas previamente à deposição tem um carácter obrigatório, não podendo ser substituído pela ativação com núcleos de paládio. De forma a tentar resolver o problema relacionado com a adesão do filme ao PDMS, recorreu-se à funcionalização do último. Foi testada a funcionalização com MPTMS, no entanto, não ocorreu deposição de ouro. Testou-se também a funcionalização com APTES e com APTES/PDA e constatou-se que a funcionalização com APTES, aliada a uma temperatura mais baixa do banho electroless, e ao seu arrefecimento gradual em água, permitiram a deposição de um filme de ouro com boa adesão ao PDMS. Por AFM verificou-se que os filmes de ouro depositados apresentavam uma orientação cristalográfica maioritariamente (1,1,1), que foi confirmada por Difração de Raios-X.

É importante referir que tanto o peróxido de hidrogénio como a glucose permitiram a deposição de filmes de ouro recorrendo a uma fonte de ouro não cianetada, não tóxica, e por isso melhor para o ambiente e para a segurança em laboratório. O DMAB, por ser um agente redutor forte, apenas pode ser utilizado com uma fonte de ouro cianetada, sendo, no entanto, o único agente redutor que permitiu uma deposição electroless.

No que diz respeito à adesão, apesar de ser notável uma melhoria no filme depositado por deposição electroless, utilizando DMAB como agente redutor, este ainda não é um filme totalmente uniforme, o que pode estar relacionado com a funcionalização com APTES.

No futuro, existem diversos fatores que devem ser estudados e otimizados, nomeadamente no que diz respeito à funcionalização com APTES, que deve originar um filme homogéneo depositado uniformemente, de forma a receber um filme de ouro também uniforme. A deposição de ouro, por sua vez, deve igualmente ser melhorada, sendo a deposição electroless a mais indicada, devem ser estudadas diferentes composições de banhos, utilizando o DMAB como agente redutor, de forma a ajustar a velocidade de deposição e a qualidade do depósito. O processo de retirar o PDMS do banho também poderá ser otimizado, evitando o choque térmico que leva a que o filme quebre, uma vez que o processo utilizado (imersão em água até à temperatura ambiente e posterior secagem na estufa) leva a alterações nas características no filme. Com o melhor resultado obtido poderão ainda ser feitos testes para verificar a sua resposta como base de um immunosensor.

## 6. Bibliografia

- [1] Kawamura, A.; Miyata, T. Akifumi Kawamura, Takashi Miyata. **2016**, 157–176.
- [2] Viana, A.; Melato, A. I.; Sousa, D. R.; Almeida, I.; Correia, J. P.; Carvalho, M. D.; Monteiro, O.; Almeida, R. F. M.; Paiva, T.; NIU, Y.; et al. Projeto de Investigação Científica e Desenvolvimento Tecnológico. 2014, pp 1–22.
- [3] Zhang, Q.; Xu, J.; Liu, Y.; Chen, H. In-Situ Synthesis of Poly ( Dimethylsiloxane )– Gold Nanoparticles Composite Films and Its Application in Microfluidic Systems. **2008**, *184*, 352–357.
- [4] Almeida, R. F. M. De; Viana, A. S. Biomimetic Membrane Rafts Stably Supported on Unmodified Gold †. *Soft Matter* **2012**, *8*, 2007–2016.
- [5] Wolf, M. .; Salieb-Beugelaar, G. .; Hunziker, P. Progress in Polymer Science PDMS with Designer Functionalities — Properties , Modifications Strategies , and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *83*, 97–134.
- [6] Pinheiro, N. Estudo de Várias Propriedades Mecânicas Do Polidimetilsiloxano ( PDMS ) Usado Em Dispositivos Biomédicos, Tese de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança, 2013.
- [7] European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. Linear Polydimethylsiloxanes. *Linear Polydimethylsiloxanes CAS No. 63148-62-9* **2011**, 1–136.
- [8] Scheneider, F.; Fellner, T.; Wilde, J.; Wallrabe, U. Mechanical Properties of Silicones for MEMS. *J. micromechanics microengineering* **2008**, *18*, 1–9.
- [9] Shukla, B.; Kulkarni, R. Silicone Polymers: History & Chemistry. *Chem. Wkly.* **2008**, 195–198.
- [10] Colas, A.; Curtis, J. Silicone Biomaterials : History and Chemistry. In *Biomaterials Science*; 2005; pp 80–86.
- [11] Marques, L. O que são polímeros e porque são interessantes ? <http://www.videos.uevora.pt/oquesaopolimeros.pdf> (accessed Jan 17, 2019).
- [12] Oliveira, B. Estudo de Silicones Para Aplicação No Módulo de Concentração Fotovoltaico, Tese de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [13] HTS resources. PDMS overview [https://www.htsresources.com/overview\\_of\\_miccell\\_pdms\\_casting\\_station.php](https://www.htsresources.com/overview_of_miccell_pdms_casting_station.php) (accessed Mar 22, 2019).
- [14] Whitesides, G. M. Poly ( Dimethylsiloxane ) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (7), 491–499.
- [15] Lee, J. N.; Jiang, X.; Ryan, D.; Whitesides, G. M. Compatibility of Mammalian Cells on Surfaces of Poly ( Dimethylsiloxane ). *Langmuir* **2004**, *20* (24), 11684–11691.
- [16] Hum, P. W. Exploration of Large Scale Manufacturing of Polydimethylsiloxane (PDMS) Microfluidic Devices, Bachelor thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [17] Kuncová-Kallio, J.; Kallio, P. . PDMS and Its Suitability for Analytical Microfluidic Devices. In *Proceedings of the 28th IEEE EMBS Annual International Conference*; 2006; pp 2486–2489.
- [18] Seethapathy, S.; Górecki, T. Applications of Polydimethylsiloxane in Analytical Chemistry: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *750*, 48–62.
- [19] Jessamine, M. K. N.; Gitlin, I.; Stroock, A. .; Whitesides, G. . Components for Integrated Poly(Dimethylsiloxane) Microfluidic Systems. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 3461–3473.
- [20] Jönsson, H. Microfluidics for Lab-on-a- Chip Applications, Master Thesis. Lund Graduate School of Biomedic Research.
- [21] Sia, S. K.; Whitesides, G. M. Microfluidic Devices Fabricated in Poly ( Dimethylsiloxane ) for Biological Studies. *Electrophoresis* **2003**, *24*, 3563–3576.
- [22] Dow. SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit <https://consumer.dow.com/en-us/document-viewer.html?randomVar=402097970256881461&docPath=/content/dam/dcc/documents/en->

- us/productdatasheet/11/11-31/11-3184-sylgard-184-elastomer.pdf (accessed Aug 19, 2019).
- [23] Shimadzu. Refractive index and dispersion of optical glass <https://www.shimadzu.com/opt/products/ref/ref-app01.html> (accessed Aug 19, 2019).
  - [24] Sousa, P. T. Estudo e Otimização de Estruturas Em PDMS Para Dispositivos Microfluídicos, Tese de Mestrado. Universidade do Minho, 2011.
  - [25] Abram, T. A PDMS Sample Pre Treatment Device for the Optimization of Electrokinetic Manipulations of Blood Serum, Master Thesis. Faculty of California Polytechnic State University, 2009.
  - [26] Koh, D.; Wang, A.; Schneider, P.; Bosinski, B.; Oh, K. W. Introduction of a Chemical-Free Metal PDMS Thermal Bonding for Fabrication of Flexible Electrode by Metal Transfer onto PDMS. *Micromachines* **2017**, 8 (9).
  - [27] Soares, R. R. G.; Ramadas, D.; Chu, V.; Conde, J. P.; Viana, A. S.; Cascalheira, A. C. *An Ultrarapid and Regenerable Microfluidic Immunoassay Coupled with Integrated Photosensors for Point-of-Use Detection of Ochratoxin A*; Elsevier B.V., 2016.
  - [28] Hua-bin, W.; Xing-fei, Z.; Hong-, A. Surface Geometry Based Hydrophobicity of the PDMS for Microfluidic Devices Surface Geometry Based Hydrophobicity of the PDMS for Microfluidic Devices. **2015**.
  - [29] Monteiro, D.; Bonnaud, O.; Morimoto, N. *Microelectronics Technology and Devices*; The Electrochemical Society, 2009.
  - [30] Ueno, R.; Kim, B. Reliable Transfer Technique of Gold Micro Heater through Different Affinities of Thiol ([Sbnd]SH) and Amine ([Sbnd]NH<sub>2</sub>) Groups. *Microelectron. Eng.* **2017**, 171, 6–10.
  - [31] Trung, N. B.; Yoshikawa, H.; Tamiya, E.; Viet, P. H.; Takamura, Y.; Ashahi, T. Propitious Immobilization of Gold Nanoparticles on Poly(Dimethylsiloxane) Substrate for Local Surface Plasmon Resonance Based Biosensor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, 51 (3 PART 1).
  - [32] Nourmohammadi, J.; Hajibabaei, T.; Amoabediny, G.; Jafari, S. H.; Salehi-Nik, N. Aminosilane Layer Formation inside the PDMS Tubes Improves Wettability and Cytocompatibility of Human Endothelial Cells. *Trends Biomater. Artif. Organs* **2015**, 29 (2), 123–131.
  - [33] Dang, K.; Morrison, D. W. G.; Demirci, U.; Khademhosseini, A. Plasma in Microchannel. *Encycl. Microfluid. Nanofluidics* **2014**, 1–10.
  - [34] Wen-Hao Chen, Yen-Ta Tseng, Shuchen Hsieh, Wan-Chun Liu, Chiung-Wen Hsieh, Chin-Wei Wu, Chen-Han Huang, Hsing-Ying Lin, Chao-Wen Chen, Pei-Ying Lin, L.-K. C. Silanization of Solid Surfaces via Mercaptopropylsilatrane: A New Approach of Constructing Gold Colloid Monolayers. *RSC Adv.* **2014**, 4 (87), 46527–46535.
  - [35] Li, L.; Zeng, H. Marine Mussel Adhesion and Bio-Inspired Wet Adhesives. *Biotribology* **2015**, 6.
  - [36] Liebscher, J. Chemistry of Polydopamine – Scope , Variation , and Limitation. *European J. Org. Chem.* **2019**, 4976–4994.
  - [37] Yang, F. Self-Polymerized Dopamine Thin Film as Bioadhesive, University of Waterloo, 2011.
  - [38] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science (80-. )*. **2018**, 318 (5849), 426–430.
  - [39] Jiang, J.; Zhu, L.; Zhu, L.; Zhu, B.; Xu, Y. Surface Characteristics of a Self-Polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films. *Langmuir* **2011**, 27, 14180–14187.
  - [40] Zhao, L.; Chen, D.; Hu, W. Patterning of Metal Films on Arbitrary Substrates by Using Polydopamine as a UV-Sensitive Catalytic Layer for Electroless Deposition. **2016**, 1–6.
  - [41] Kim, M.; Hoon, K.; Doh, J. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces PDMS Bonding to a Bio-Friendly Photoresist via Self-Polymerized Poly ( Dopamine ) Adhesive for Complex Protein Micropatterning inside Microfluidic Channels. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, 112, 134–138.



- [42] Petro, R. A. Modern Applications of Novel Electroless Plating Techniques, University of Windsor, 2014.
- [43] Dimitrijević, S.; Raj, M.; Truji, V. Non-Cyanide Electrolytes for Gold Plating – A Review. **2013**, 8, 6620–6646.
- [44] Schwarzacher, W. Electrodeposition : A Technology for the Future. *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, 250 (6), 32–35.
- [45] Brenner, B. A.; Riddell, G. E. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. **1946**, No. July, 31–34.
- [46] Hashimoto, A. I. Estudo Da Deposição Química de Cobalto Em Superfícies de Silício Pré-Ativadas Por Paládio, Universidade de São Paulo, 2008.
- [47] Green, J. Advantages and Disadvantages of Ion Beam Sputtering <https://www.sputtertargets.net/advantages-and-disadvantages-of-ion-beam-sputtering> (accessed Aug 19, 2019).
- [48] Thermal Evaporation Theory <http://ww2.che.ufl.edu/unit-ops-lab/experiments/semiconductors/evaporation/Evaporation-theory.pdf> (accessed Aug 19, 2019).
- [49] Jameel, D. A. Thin Film Deposition Processes. *Int. J. Mod. Phys. Appl.* **2015**, 1 (4), 193–199.
- [50] Landolt, D. Electrochemical and Materials Science Aspects of Alloy Deposition. *Electrochim. Acta* **1994**, 39 (8), 1075–1090.
- [51] Tsai, W.; Sun, I. Electrodeposition of Aluminum on Magnesium (Mg) Alloys in Ionic Liquids to Improve Corrosion Resistance. In *Corrosion prevention of magnesium alloys*; Woodhead Publishing Limited, 2013; pp 393–413.
- [52] Maria, A. Modificação de Superfícies Para Aplicações Em Electrocatalise : Deposição Autocatalítica de Ligas Metálicas e Incorporação de Partículas de Metais Em Matriz Polimérica, Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2007.
- [53] Alia, S. M.; Yan, Y.; Pivovar, B. S. Galvanic Displacement as a Route to Highly Active and Durable, Extended Surface Electrocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 0 (1–3), 1–12.
- [54] Carraro, C.; Maboudian, R.; Magagnin, L. Metallization and Nanostructuring of Semiconductor Surfaces by Galvanic Displacement Processes. *Surf. Sci. Rep.* **2007**, 62 (12), 499–525.
- [55] James, F. L. The Deposition of Silver on Glass and Other Non-Metallic Surfaces. *Proc. Am. Soc. Microsc.* **1884**, 6, 71–80.
- [56] Zhang, Y. The Electrodeposition and Characterisation of Compositionally Modulated Tin-Cobalt Alloy Coatings as Lead-Free Plain Bearing Material, Doctoral Thesis. Loughborough University, 2008.
- [57] Losey, MW; Kelly, JJ;Badgayan, ND; Sahu, S K; Sreekanth, P. *Electrodeposition*; Elsevier Ltd., 2017.
- [58] Araújo Júnior, J. N. Obtenção e Caracterização de Filmes de Ni e Tricamadas de Ni/Cu/Ni Produzidos Por Eletrodeposição, Tese de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [59] Sullivan, Anne; Kohl, P. The Autocatalytic Deposition of Gold in Nonalkaline, Gold Thiosulfate Electroless Bath. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (7), 2250–2255.
- [60] Zheng, Z. .; Zhang, T. . We Are IntechOpen , the World ’ s Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists , for Scientists TOP 1 % . *Sch. Enviromental Sci.* **2012**.
- [61] Mallory, G. The Fundamental Aspects Of Electroless Nickel Plating. In *Electroless Plating*; 1990; pp 1–56.
- [62] Plana, D. An Electrochemical Investigation of Electroless Deposition : The Copper-DMAB System, Doctoral Thesis. University of Manchester, 2010.
- [63] Correia, J. Corrosão e Estabilidade de Materiais, 2017.
- [64] Cui, X.; Hutt, D. A.; Scurr, D. J.; Conway, P. P. The Evolution of Pd/Sn Catalytic Surfaces in Electroless Copper Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (3), D172.
- [65] Zenkiewicz, M.; Moraczewski, K.; Rytlewski, P.; Stepczynska, M.; Jagodzinski, B. Electroless

- Metallization of Plastics. *Polimery* **2017**, 62 (03), 163–169.
- [66] Matijevic, E.; Poskanzer, A. M.; Zuman, P. The Characterization of the Stannous Chloride / Palladium Chloride Catalysts for Electroless Plating. *NASF Surf. Techology White Pap.* **2016**, 80 (4), 9–22.
- [67] Charbonnier, M. Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 143 (2), 472.
- [68] Li, Q.; He, X.; Zhang, Y.; Yang, X. Preparation and Microwave Absorbing Properties of an Electroless Ni-Co Coating on Multiwall Carbon Nanotubes Using [ Ag ( NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + as Activator. **2015**, 2015.
- [69] Stuart, M. C. The Development of a Gold-Based Activator for Autocatalytic Plating, Fulmer Research Institute.
- [70] Goyal, A.; Kumar, A.; Patra, P. K.; Mahendra, S.; Tabatabaei, S.; Alvarez, P. J. J.; John, G.; Ajayan, P. M. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticle Embedded Free Standing Multifunctional PDMS Films. **2009**, 1116–1122.
- [71] Scott, A.; Gupta, R.; Kulkarni, G. U. A Simple Water-Based Synthesis of Au Nanoparticle / PDMS Composites for Water Purification and Targeted Drug Release A. **2010**, 1640–1647.
- [72] Bonyár, A.; Izsold, Z.; Preparation, A. P. Investigation of PDMS-Gold Nanoparticle Composite Films for Plasmonic Sensors. **2017**, 29–32.
- [73] Kato, M.; Okinaka, Y. Some Recent Developments in Non-Cyanide Gold Plating for Electronics Applications. *Gold Bull.* **2004**, 37 (1–2), 37–44.
- [74] Inoue, T.; Ando, S.; Okudaira, H.; Ushio, J.; Tomizawa, A.; Takehara, H.; Shimazaki, T.; Yamamoto, H.; Yokono, H. Stable Non-Cyanide Electroless Gold Plating Which Is Applicable to Manufacturing of Fine Pattern Printed Wiring Boards. **2002**, No. 1, 1059–1067.
- [75] Xu, Q.; Bi, L.; Zheng, H.; Fan, D.; Wang, W. PDMS-Based Gold Electrode for Sensing Ascorbic Acid. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2011**, 88 (1), 362–365.
- [76] Bai, H. J.; Shao, M. L.; Gou, H. L.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. Patterned Au/Poly(Dimethylsiloxane) Substrate Fabricated by Chemical Plating Coupled with Electrochemical Etching for Cell Patterning. *Langmuir* **2009**, 25 (17), 10402–10407.
- [77] Ferreira, J. *Síntese e Caracterização de Substratos Poliméricos Flexíveis Para a Deposição de Filmes de Ouro Tendo Em Vista a Sua Aplicação Analítica*; 2017.
- [78] Science, A. I. Improved Adhesion and Patterning of Plated Metal Thin Film by Light Irradiation. **2013**, No. July, 3–5.
- [79] Correia, J. P.; Ricardo, A. P.; Abrantes, L. M. Deposição Electroless. *Bol. SPQ* **1990**, 41, 27–30.
- [80] Classic Plating, I. Electroless Nickel Plating <https://www.classicplating.com/En.html> (accessed Mar 22, 2019).
- [81] Jiang, B. Nanoscale Analysis on the Reaction Mechanism of Reductants for Electroless Deposition Processes Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Master Thesis. Waseda University Graduate School of Advanced Science and Engineering, 2013.
- [82] Correia, J. P. On the Mechanism of Electroless Ni-P Plating. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141 (9), 2356–2360.
- [83] Paulo, P. M. R.; Zijlstra, P.; Orrit, M.; Garcia-Fernandez, E.; Pace, T. C. S.; Viana, A. S.; Costa, S. M. B. Tip-Specific Functionalization of Gold Nanorods for Plasmonic Biosensing: Effect of Linker Chain Length. *Langmuir* **2017**, 33 (26), 6503–6510.
- [84] Beal, J. H. L.; Bubendorfer, A.; Kemmitt, T.; Hoek, I.; Mike Arnold, W. A Rapid, Inexpensive Surface Treatment for Enhanced Functionality of Polydimethylsiloxane Microfluidic Channels. *Biomicrofluidics* **2012**, 6 (3).
- [85] Zhang, F. T.; Xu, L.; Chen, J. H.; Zhao, B.; Fu, X. Z.; Sun, R.; Chen, Q.; Wong, C. P. Electroless Deposition Metals on Poly(Dimethylsiloxane) with Strong Adhesion As Flexible and Stretchable Conductive Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (2), 2075–2082.
- [86] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry

- for Multifunctional Coatings. *Science* (80-. ). **2007**, 318 (OCTOBER), 426–431.
- [87] Lee, C.; Lee, M.; Hur, J.; Lee, H.; Lee, H. Ultrasound-Assisted Pd Activation Process for Electroless Silver Plating. *Int. J. Ind. Manuf. Eng.* **2011**, 5 (11), 2201–2203.
- [88] Andrienko, D. Cyclic Voltammetry at Microdroplet Modified Electrodes. A Comparison of the Reaction of Vicinal Dibromides with Vitamin B12sat the Liquid/Liquid Interface with the Corresponding Homogeneous Process: Evidence for Polar-Solvent Effects at the Liquid/Liquid. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 570 (2), 171–185.
- [89] Ana, Brett; Christopher, B. *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*; 1993.
- [90] Almeida, L. Funcionalização de Filmes de Polidopamina Com Lacase e Nanopartículas Semicondutoras – Aplicação Em Biossensores, Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2017.
- [91] Inês, M.; Roque, D. C.; Pereira, J. Implicações Mecanísticas Do Processo de Precipitação Electroless de Metais Nobres Em Polianilina, Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2018.
- [92] Cassie, A. Contact Angles. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, 3, 11–16.
- [93] Yuan, Y.; Lee, T. R. *Surface Science Techniques*; 2013.
- [94] Marmur, A. Soft Contact: Measurement and Interpretation of Contact Angles. *Soft Matter* **2006**, 2 (1), 12–17.
- [95] Soares, J. Estudo e Caracterização de Revestimentos Superhidrofóbicos Para Aletas de Trocadores de Calor de Ar Condicionado., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [96] Nicolet, T.; All, C. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. **2001**, 199 (1), 1–8.
- [97] Bruker. *Attenuated Total Reflection (ATR) – a Versatile Tool for FT-IR Spectroscopy*.
- [98] Chemistry, R. S. of. Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV). **2009**.
- [99] Analytics, V. GC-VUV VERSUS UV-VIS SPECTROSCOPY & SYNCHROTRON LABS <https://vuvanalytics.com/knowledge-base/comparing-gc-vuv-to-uv-vis/> (accessed Mar 26, 2019).
- [100] Sedin, D. L.; Rowlen, K. L. Infuence of Tip Size on AFM Roughness Measurements. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 182 (July), 40–48.
- [101] Meyer, G.; Amer, N. M. Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53 (April 1988), 1045–1047.
- [102] Robert, Wilson; Heather, B. Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM), Northern Kentucky University.
- [103] JPK Instruments AG. The NanoWizard® AFM Handbook. **2012**, 1–54.
- [104] Gadegaard, N. Atomic Force Microscopy in Biology: Technology and Techniques. *Biotech. Histochem.* **2006**, 81 (2–3), 87–97.
- [105] Oliveira, R. R. L. De; Albuquerque, D. A. C.; Cruz, T. G. S. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy : Basic Principles and Applications.
- [106] Manning, M. EEM. Nanotechnology and Nanoelectronics <http://slideplayer.com/slide/9702681/31/images/9/Modes+of+operation> (accessed Mar 27, 2019).
- [107] Veeramasaneni, S.; Drelich, J.; Miller, J. D.; Yamauchi, G.; Yalamanchili, M. R. Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 36 (14), 1849–1855.
- [108] Oka, M. M. Medida de Quatro Pontas <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf> (accessed Aug 20, 2019).
- [109] Bowler, N. Four-Point Potential Drop Measurements for Materials Characterization. *Meas. Sci. Technol.* **2011**, 22 (1).
- [110] R. Ellingson; M. Heben. Sheet Resistance: Measurement and Significance

- [http://astro1.panet.utoledo.edu/~relling2/teach/archives/4580.6280.2011/20111025\\_lecture\\_4.2\\_phys4580.6280.pdf](http://astro1.panet.utoledo.edu/~relling2/teach/archives/4580.6280.2011/20111025_lecture_4.2_phys4580.6280.pdf) (accessed Apr 1, 2019).
- [111] Zhu, X.; Liang, Y.; Weng, Y.; Chen, Y.; Jiang, H.; Zhang, L.; Liang, Z.; Zhang, Y. Gold-Coated Nanoelectrospray Emitters Fabricated by Gravity- Assisted Etching Self-Termination and Electroless Deposition. *Anal. Chem.* **2016**, 88 (23), 11347–11351.
  - [112] Mosleh, M.; Pryds, N.; Hendriksen, P. V. Thickness Dependence of the Conductivity of Thin Films (La,Sr)FeO<sub>3</sub> Deposited on MgO Single Crystal. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2007**, 144 (1–3), 38–42.
  - [113] Yakubovsky, D. I.; Arsenin, A. V.; Stebunov, Y. V.; Fedyanin, D. Y.; Volkov, V. S. Optical Constants and Structural Properties of Thin Gold Films. *Opt. Express* **2017**, 25 (21), 25574.
  - [114] Fujiwara, H. Principles of Spectroscopic Ellipsometry. In *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; 2007; pp 81–146.
  - [115] Gonçalves, D.; Irene, E. A. Fundamentals and Applications of Spectroscopic Ellipsometry. *Quím. Nova* **2002**, 25 (5), 794–800.
  - [116] Santos, D. Desenvolvimento de Materiais de Cátodo à Base de Polímeros Condutores Para Baterias de Ião Sódio, Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2018.
  - [117] Lynch, D. W.; Hunter, W. R. Comments on the Optical Constants of Metals and an Introduction to the Data for Several Metals. In *Handbook of Optical Constants of Solids*; ACADEMIC PRESS, INC., 1985; Vol. 1, pp 275–367.
  - [118] Pradeep Fulay, J.-K. L. Chapter 8: Optical Properties of Materials. In *Electronic, Magnetic, and Optical Materials*; 2017.
  - [119] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E.; Aboul-enein, H. Y. X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, 45, 289–299.
  - [120] Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry An Introduction*; 2005.
  - [121] Jr, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*; 2001.
  - [122] Sanden, van; Severens, R.; Bastiaanssen, J.; Schram, D.; Bastiaanssen, J. High-Quality a-Si:H Growth at High Rate Using an Expanding Thermal Plasma. *Surf. Coatings Technol.* **1997**, 97 (April 2003), 719–722.
  - [123] Luo, K.; Wang, H.; Li, X. Electrocatalytic Activity of Ligand-Protected Gold Particles: Formaldehyde Oxidation. *Gold Bull.* **2014**, 47 (1–2), 41–46.
  - [124] Hosseini, M.; Momeni, M. M.; Faraji, M. Electro-Oxidation of Hydrazine on Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub> Nanotube Matrix as a New High Active Electrode. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, 335 (1–2), 199–204.
  - [125] Ulubay Karabiberoğlu, Ü.; Pelit, L.; Gelmez, B.; Dursun, Z. Electrocatalytic Oxidation of Sodium Borohydride on Metal Ad-Atom Modified Au(111) Single Crystal Electrodes in Alkaline Solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (20), 12678–12685.
  - [126] Karra, S.; Wooten, M.; Griffith, W.; Gorski, W. Morphology of Gold Nanoparticles and Electrocatalysis of Glucose Oxidation. *Electrochim. Acta* **2016**, 218, 8–14.
  - [127] Sargent, A.; Sadik, O. A. Impedance and Morphological Properties of Electroless Gold on Industrial Metal Coupons. *Langmuir* **2001**, 17 (9), 2760–2767.
  - [128] Zhang, B. Green Electroless Plating. In *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*; 2016; pp 383–406.
  - [129] Hu, J.; Li, W.; Chen, J.; Zhang, X.; Zhao, X. Novel Plating Solution for Electroless Deposition of Gold Film onto Glass Surface. **2008**, 202, 2922–2926.
  - [130] Lamberti, A.; Di Donato, M.; Chiappone, A.; Giorgis, F.; Canavese, G. Tunable Electromechanical Actuation in Silicone Dielectric Film. *Smart Mater. Struct.* **2014**, 23 (10).
  - [131] Hofmann, J. Ir Spectroscopic Method for Determination of Silicone Cross-Linking. **2012**, No. 0.
  - [132] Almeida, L. Activity Report, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2017.

- 
- [133] Launer, P. J.; Arkles, B. 2. Organosilicon IR. **2013**, 175–178.
  - [134] Narain, R. Engineered Carbohydrate-Based Materials for Biomedical Applications: Polymers, Surfaces, Dendrimers, Nanoparticles, and Hydrogels. *Eng. Carbohydrate-Based Mater. Biomed. Appl. Polym. Surfaces, Dendrimers, Nanoparticles, Hydrogels* **2010**, 1720.
  - [135] Stafie, N.; Stamatialis, D. F.; Wessling, M. Effect of PDMS Cross-Linking Degree on the Permeation Performance of PAN / PDMS Composite Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 45, 220–231.
  - [136] Bodas, D.; Khan-Malek, C. Hydrophilization and Hydrophobic Recovery of PDMS by Oxygen Plasma and Chemical Treatment-An SEM Investigation. *Sensors Actuators, B Chem.* **2007**, 123 (1), 368–373.
  - [137] Jiang, L.; Li, S.; Wang, J.; Yang, L.; Sun, Q.; Li, Z. Surface Wettability of Oxygen Plasma Treated Porous Silicon. *J. Nanomater.* **2014**, 2014, 1–6.
  - [138] Adly, N. Y.; Hassani, H.; Tran, A. Q.; Balski, M.; Yakushenko, A.; Offenhäusser, A.; Mayer, D.; Wolfrum, B. Observation of Chemically Protected Polydimethylsiloxane: Towards Crack-Free PDMS. *Soft Matter* **2017**, 13 (37), 6297–6303.
  - [139] Wu, J.; Wang, R.; Yu, H.; Li, G.; Xu, K.; Tien, N. C.; Roberts, R. C.; Li, D. Inkjet-Printed Microelectrodes on PDMS as Biosensors for Functionalized Microfluidic Systems. *Lab Chip* **2015**, 15 (3).
  - [140] Wardani, A. K.; Ariono, D.; Subadjo; Wenten, G. Hydrophilic Modification of Polypropylene Ultrafiltration Membrane by Air - Assisted Polydopamine Coating. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, 1–8.
  - [141] Almeida, L. C.; Correia, R. D.; Marta, A.; Morana, A.; Cara, F. La; Jorge, P.; Viana, A. S. Electrosynthesis of Polydopamine Films - Tailored Matrices for Laccase-Based Biosensors. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 480, 979–989.
  - [142] SadAbadi, H.; Badilescu, S.; Packirisamy, M.; Wuhrich, R. PDMS-Gold Nanocomposite Platforms with Enhanced Sensing Properties. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2012**, 8 (4), 539–549.
  - [143] Material, E. S.; This, C.; Society, T. R. SUPPLEMENTARY DATA 1. Swell Ratio of PDMS in 51 Different Organic Solvents. **2011**, 1–6.
  - [144] Correia, R. *Biomimetic/Nanobioconjugates Flexible Platforms for Sensitive Immunosensing*; 2018.
  - [145] Abdelhalim, M. A. K.; Mady, M. M.; Ghannam, M. M. Physical Properties of Different Gold Nanoparticles : Ultraviolet-Visible and Fluorescence Measurements. **2012**, 3 (3).
  - [146] Daniel, M.; Astruc, D. Gold Nanoparticles : Assembly , Supramolecular Chemistry , Quantum-Size-Related Properties , and Applications toward Biology , Catalysis , and Nanotechnology. In *Chemical Reviews*; 2004; pp 293–346.
  - [147] Haddada, M. Ben; Blanchard, J.; Casale, S.; Krafft, J.; Vallée, A. Optimizing the Immobilization of Gold Nanoparticles on Functionalized Silicon Surfaces : Amine- vs Thiol-Terminated Silane. *Gold Bull* **2013**, 46, 335–341.
  - [148] Khabari, A.; Urban, F. K.; Griffiths, P.; Petrov, I.; Kim, Y. W.; Bungay, C. Nanoparticle Beam Formation and Investigation of Gold Nanostructured Films. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2003**, 21 (6), 2313–2318.
  - [149] Vrublevskaya, O. N.; Vorobyova, T. N.; Lee, H.; Koo, S.; Vorobyova, T. N.; Lee, H.; Koo, S.; Vrublevskaya, O. N.; Vorobyova, T. N.; Lee, H.; et al. Electroless Gold Plating from Tetrachloroaurate Solutions Containing Hexacyanoferrate ( II ) Ions. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2013**, 85 (5), 254–259.
  - [150] Iacovangelo, C. D. Autocatalytic Electroless Gold Deposition Using Hydrazine and Dimethylamine Borane as Reducing Agents. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138 (4), 976–982.
  - [151] Science, A. I.; Haram, S. K. Semiconductor Electrodes. In *Handbook of Electrochemistry*; 207AD; pp 329–289.
  - [152] Science, A. I. Improved Adhesion and Patterning of Plated Metal Thin Film by Light Irradiation.
-

- 2013**, No. July, 4–7.
- [153] Kanzaki, M. Powder X-ray diffraction data <http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/xrd.html> (accessed Sep 1, 2019).
  - [154] Griffith, J. E.; Qiu, Y.; Tombrello, T. A. Ion-Beam-Enhanced Adhesion in the Electronic Stopping Region. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **1982**, 198 (2–3), 607–609.